

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 FÉVRIER 1908.

PRÉSIDENTE DE M. H. BECQUEREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les propriétés de l'amidon pur.*

Note de M. L. MAQUENNE.

Dans une Note présentée à l'Académie dans sa dernière séance, M. Fouard annonce avoir isolé une *nouvelle* forme de l'amidon, *qui se distingue des amidons dits solubles obtenus antérieurement* par l'absence de toute structure colloïdale et dont les solutions déposent avec le temps une substance grenue, dont l'aspect microscopique rappelle *certaines formations naturelles du grain d'amidon*.

Je ferai remarquer, à ce sujet, que la matière décrite dans cette Note se confond identiquement avec celle que nous avons extraite de l'empois vieilli (*rétrogradé*), M. Roux et moi, et à laquelle nous avons donné le nom d'*amylose* ⁽¹⁾.

Toutes les personnes qui, en effet, sont au courant de nos travaux, ou ont eu entre les mains de l'amylose pure, préparée par notre méthode, savent que cette substance, rigoureusement exempte de matières minérales, donne avec l'eau des solutions absolument limpides, non coagulables par les électrolytes, constituant par conséquent un *liquide parfait*, qui passe à travers tous les filtres usuels, y compris la bougie Chamberland (le collodion n'avait pas été essayé), aussi vite qu'une solution saline et sans le moindre changement de titre.

Ce sont ces caractères, sur lesquels nous n'avons pas cru devoir insister, parce que l'expression *solution parfaite* se définit d'elle-même et que d'autre

(1) *Ann. de Phys. et de Chim.*, 8^e série, t. IX, 1906.

C. R., 1908, 1^{er} Semestre. (T. CLVI, N° 7.)

part ils semblent tout naturels, conformes notamment à l'analogie bien connue de l'amidon avec l'inuline, qui nous ont conduits à énoncer cette conclusion importante de nos Mémoires : *L'empois d'amidon est constitué par une solution parfaite d'amylose, épaissie par de l'amylopectine.*

Sur ce point je suis heureux d'être d'accord avec M. Fouard, dont les recherches, à part l'isolement de l'amylopectine, viennent ainsi vérifier complètement les nôtres. J'ajouterai cependant que *l'ensemble constituant un système hétérogène* dont parle M. Fouard doit être, en partie au moins, envisagé comme une solution solide, car, même à l'état sec, ce système se colore en bleu par l'iode, propriété spéciale à l'amylose dissoute et qui lui manque absolument quand on l'a amenée à l'état solide parfait; c'est même là l'un des meilleurs exemples que l'on puisse citer pour faire voir que certains corps (l'amylose) peuvent conserver dans un milieu solide (le grain d'amidon ou l'empois desséché) les caractères qu'ils possèdent à l'état dissous.

Quant au trouble et à la précipitation (*amidon artificiel*) que M. Fouard a vu se produire dans ses solutions, ils ont uniquement pour cause le changement d'état que nous avons observé depuis longtemps et désigné sous le nom, aujourd'hui classique, de *rétrogradation*. Ce changement est dû, comme nous l'avons déjà dit maintes fois, soit à une pseudocristallisation, soit à une polymérisation semblable à celle qui s'observe chez certains sucres, comme la dioxycétone ou même le vulgaire formol : il n'est donc pas aussi mystérieux que le pense M. Fouard et surtout pas nouveau.

Le fait intéressant, rapporté par cet auteur, que le pouvoir rotatoire de l'amylose dissoute varie avec la dilution, semblerait devoir faire préférer notre dernière hypothèse à l'autre.

Le phénomène est d'ailleurs réversible, car le précipité qui se forme ainsi est toujours *parfaitement* soluble dans l'eau sous pression.

La rapidité extrême de l'hydrolyse de l'amylose dissoute a déjà été établie par nous au moyen de l'amylase; enfin, en ce qui concerne la limpidité apparente des solutions d'iodure d'amidon, tout le monde sait qu'elle s'observe avec la plupart des amidons solubles, débarrassés par dialyse de leurs principes minéraux; pourtant, en général, ces solutions ne filtrent pas à travers la bougie, la moindre trace d'électrolyte suffisant à leur faire prendre l'état colloïdal et même à les coaguler.

En résumé, les recherches de M. Fouard ne font que confirmer d'une manière heureuse les résultats obtenus antérieurement par nous et que j'enseigne publiquement depuis déjà deux ans; nous avons le ferme espoir qu'elles contribueront à les faire connaître davantage encore.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Solutions isotoniques et solutions isosmotiques.*

Note de M. YVES DELAGE.

Je reçois, à l'instant, de Berkeley, un petit Mémoire de M. J. Loeb (¹), qui apporte une explication de la contradiction que j'ai signalée, par ma Note de la semaine dernière, dans les arguments présentés par ce savant dans sa Note de la semaine précédente.

M. Loeb admettait que ma solution sucrée à 1,135 n (²) pouvait être isotonique à l'eau de mer, mais déclarait qu'elle était néanmoins hypertonique par rapport aux œufs, bien que ceux-ci fussent isotoniques à l'eau de mer. Il y avait là une contradiction évidente. M. Loeb la fait disparaître en établissant une distinction entre propriété isotonique et propriété isosmotique. Voici comment il conçoit le phénomène : Quand on place les œufs dans la solution sucrée, il ne s'établit d'abord aucun passage d'eau à travers la membrane de l'œuf, en raison de l'égalité des pressions osmotiques de part et d'autre de cette membrane. Mais les substances dissoutes, électrolytes contenus dans l'œuf d'une part, sucre de la solution d'autre part, passent par osmose à travers la membrane. Or, le sucre passerait moins vite que les électrolytes de l'œuf, en sorte que celui-ci s'appauvrirait en substances dissoutes; par suite, la pression osmotique diminuerait à son intérieur, la solution extérieure deviendrait hypertonique par rapport à lui et le déshydraterait.

Je n'élève point d'objections contre cette interprétation des phénomènes, me bornant à faire remarquer que M. Loeb ne fournit pas la preuve de cette différence dans les vitesses de passage du sucre et des électrolytes de l'œuf à travers la membrane de celui-ci. Mais les choses seraient-elles conformes à ce qu'avance M. Loeb, que cela ne changerait rien à mes conclusions, en ce qui concerne l'inutilité de l'hypertonie du véhicule dans la parthénogenèse expérimentale.

Ce n'est pas, en effet, seulement avec du sucre que je constitue mes solutions isotoniques. Le sucre fait partie d'un procédé de choix, mais j'ai

(¹) *A new proof of the permeability of cells for salts or ions* (Univ. of California Publications : Physiology, t. III, n° 11, p. 81-86, 22 janvier 1908).

(²) Dans ma Note précédente (*Comptes rendus* de la semaine dernière, p. 262)

s'est glissée une erreur typographique : au lieu de $\frac{1,85}{2,10} = 1,135$, lisez $\frac{2,10}{1,85} = 1,135$.

obtenu des résultats à peu près aussi beaux avec des véhicules purement électrolytiques, sans sucre, en particulier avec des solutions pures de NaCl. Or, M. Loeb reconnaît explicitement (p. 85) que, avec un sel de l'eau de mer, tel que NaCl, cette différence dans les vitesses de passage n'existe plus, parce que les électrolytes de l'œuf sont alors de même nature que ceux de la solution ambiante.

Mes expériences avec la solution isotonique de NaCl ont été très nombreuses parce que c'est la première méthode qui m'ait réussi. Je n'ai employé que plus tard les solutions sucrées et, pendant 2 mois, j'ai fait chaque matin une expérience avec la solution isotonique de NaCl, qui me servait de terme de comparaison pour les autres véhicules que j'expérimentais successivement. Or, pendant tout ce temps, cette solution m'a fourni de très belles éclosions.

Bien plus, j'ai obtenu des larves dans une solution hypotonique composée de 90 parties de solution isotonique de NaCl et de 10 parties d'eau distillée, et même avec 85 parties de la première et 15 d'eau. Il faut arriver à 20 pour 100 d'eau distillée pour que les résultats soient annihilés. Et la proportion d'eau distillée maxima compatible avec l'obtention de larves est la même pour les solutions salines et pour les sucrées, ce qui ne se concilie pas avec l'explication proposée par M. Loeb.

Dans les expériences comparatives auxquelles je viens de faire allusion, j'ai essayé plusieurs autres véhicules, KCl, $MgCl^2$, $CaCl^2$, etc., toujours isotoniques à l'eau de mer, et des mélanges variés de ces solutions. Tous m'ont donné de nombreuses éclosions. Tout cela est exposé tout au long dans le Mémoire *in extenso* qui va paraître incessamment.

Ma solution isotonique de NaCl a une concentration de 0,659 *n*. Je l'ai déterminée par le calcul, au moyen des Tables de conductivité électrique, pour éviter d'introduire un nouvel élément expérimental susceptible d'erreur entre des mains peu habituées à ce genre de mesures. Lorsque j'y ajoute 15 pour 100 d'eau distillée, sa concentration tombe à 0,560, bien inférieure à celle de 0,620 *n* que M. Loeb trouve trop faible pour donner des résultats (p. 83 de son Mémoire) et bien peu supérieure à celle de 0,540 *n* qu'il considère comme isotonique à l'eau de mer.

En outre je constate, en calculant d'après les Tables de conductivité électrique, que le chiffre de 0,540 *n* donné par M. Loeb est trop faible. La solution de NaCl à 0,540 *n* n'a, en effet, qu'une pression osmotique de 0,940, tandis que l'eau de mer du Pacifique a, d'après M. Loeb, une pression de 1,027. La solution de NaCl ayant une pression de 1,027 doit avoir une concentration de 0,593 *n*, inférieure à celle que j'emploie d'ordinaire comme isotonique à l'eau de la Manche, mais supérieure à la solution diluée, hypotonique, qui me donne encore des larves et qui ne marque que 0,560.

² Ainsi le tannate d'ammoniaque me permet d'obtenir des larves avec une solution

hypotonique par rapport à la solution minima de M. Loeb, par rapport à l'eau de mer de la Manche et même par rapport à l'eau du Pacifique !

Je conclus de tout cela qu'il n'est pas possible de nier que la parthénogénèse des œufs d'Oursin peut être obtenue, *par ma méthode*, en solution isotonique à l'eau de mer, et que mes solutions isotoniques sucrées n'ont pas besoin de l'action indirectement déshydratante que leur attribue M. Loeb, pour constituer un véhicule convenable dans les expériences de parthénogénèse expérimentale.

Je profite de l'occasion de cette Note pour préciser les relations taxonomiques entre l'Oursin de M. Loeb et le mien, relations que j'avais dû, faute de temps, laisser dans le vague, dans ma Note de la semaine dernière. Ces deux Oursins ont porté le même nom générique, *Strongylocentrotus* : le premier était le *S. purpuratus* ; le second, le *S. lividus*. M. le Dr Mortensen, qui fait autorité en ces matières, a reconnu entre eux des différences telles qu'il a retiré le *lividus* du genre *Strongylocentrotus* et a dû créer pour lui un genre nouveau, *Paracentrotus*, qu'il a dû même placer dans une famille différente, celle des *Echinidae*, le *Strongylocentrotus* appartenant à celle des *Toxopneustidae*.

Il n'y a rien d'étonnant à ce que deux Oursins appartenant à des familles différentes, vivant aux antipodes l'un de l'autre, dans des eaux de salure différente, se comportent différemment en présence des réactifs de la parthénogénèse expérimentale.

Je profite aussi de cette même occasion pour informer que les deux petits Oursins parthénogénétiques en élevage à la station de Roscoff sont bien vivants et bien portants, se meuvent avec activité ; mais ils grossissent peu en ce moment, en raison sans doute de la saison.

M. A. LAVERAN fait hommage à l'Académie du premier fascicule du *Bulletin de la Société de Pathologie exotique*.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'établissement d'une liste de deux candidats qui devra être soumise à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour la chaire de Chimie minérale, vacante au Collège de France par suite de la démission de M. H. Le Chatelier.

Au premier tour de scrutin destiné à la désignation du candidat de première ligne, le nombre des votants étant 50,

M. Matignon obtient.	47 suffrages
M. Job »	2 »

Il y a 1 bulletin blanc.

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne, le nombre des votants étant 50,

M. Job obtient.	45 suffrages
M. Moussu »	1 »
M. Gley »	2 »

Il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

<i>En première ligne.</i>	M. C. MATIGNON
<i>En seconde ligne.</i>	M. JOB

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'établissement d'une liste de deux candidats qui devra être présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique pour la chaire de Biologie générale récemment créée au Collège de France.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de première ligne, le nombre des votants étant 51,

M. Gley obtient.	42 suffrages
M. Moussu »	6 »

Il y a 3 bulletins blancs.

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne, le nombre des votants étant 44,

M. Moussu obtient	41 suffrages
M. V. Henri »	1 »

Il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

En première ligne M. GLEY
En seconde ligne. M. MOUSSU

M. B. BAILLAUD prie l'Académie de le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Astronomie, par suite du décès de M. Lœwy.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1° *De la forme des chiffres usuels*, par GEORGES DUMESNIL. (Présenté par M. Émile Picard.)

2° *Peine de mort et criminalité*, par A. LACASSAGNE. (Présenté par M. A. Laveran.)

ASTRONOMIE. — *Sur la visibilité de l'anneau de Saturne du côté non éclairé par le Soleil, et sur sa réapparition en janvier 1908.* Note⁽¹⁾ de M. M. AMANN, présentée par M. C. Wolf.

L'anneau de Saturne, pendant les périodes de son *invisibilité*, ne disparaît entièrement qu'aux époques où la Terre passe par son plan; dans l'intervalle, il redevient visible, faiblement il est vrai, du côté non éclairé par le Soleil. J'ai maintes fois constaté, à Aoste, à l'aide de notre équatorial de 170^{mm} d'ouverture et même avec l'équatorial de 108^{mm}, la visibilité de ce côté, et j'ai cherché à étudier, du 4 octobre 1907 au 6 janvier 1908, toutes les variations qu'elle pourrait subir jusqu'à la réapparition définitive de l'anneau.

D'après la *Connaissance des Temps*, la dernière période d'invisibilité devait commencer le 4 octobre, ce qui a dû avoir lieu : car un de mes dessins fait ce même jour à 8^h30^m (temps moyen de Paris) ne montre aucune trace d'anneau. Le 11 du même mois, je vis, à l'est de la planète, d'abord une luminosité très faible ayant la forme d'une anse de l'anneau crépé, puis, et avec plus de certitude, de chaque côté du disque, une ligne lumineuse,

(¹) Présentée dans la séance du 10 février 1908.

mince et continue. Cette ligne ne semblait pas dépasser, en longueur, les limites de l'anneau crêpé. Le 6 novembre, elle était plus visible, plus large et s'étendait jusqu'à l'extrémité de l'anneau extérieur. Je continuai à la voir ainsi jusqu'au 15 novembre.

A partir de ce jour, je commençai à apercevoir nettement une forme d'anneau, dont la visibilité dura jusqu'au 16 décembre, avec un maximum d'ouverture autour du 23 novembre. Le 18 décembre, l'anneau était de nouveau réduit à une ligne; le même jour aussi, mais à une heure plus avancée, je le vis sous la forme d'une bande très peu lumineuse, coupée longitudinalement par une ligne tout à fait obscure qui paraissait être le prolongement de l'ombre de l'anneau sur la planète. Cet aspect persista jusqu'au 2 janvier 1908. Toutefois la bande n'était pas également lumineuse des deux côtés de la ligne obscure; car, tandis que la partie boréale, plus visible le 18 décembre, allait ensuite en s'affaiblissant pour disparaître le 4 janvier, la partie australe augmenta en intensité du 20 décembre au commencement de janvier, puis s'affaiblit, et disparut à son tour le 6 du même mois.

Quant à la luminosité de l'anneau, elle a beaucoup varié pendant la période d'observation. Très faible en octobre et au commencement de janvier, elle semble avoir eu son maximum au commencement de décembre. C'était pendant tout le temps une lueur pâle, grise, ressemblant beaucoup, comme teinte, à la lumière cendrée de la Lune. En la comparant aux satellites de Saturne, tels que Rhéa et Dioné, elle m'a toujours paru leur être inférieure en intensité.

Après le 6 janvier, jour où, d'après la *Connaissance des Temps*, la Terre devait passer dans le plan de l'anneau, je continuai les observations, afin de noter toutes les particularités que l'anneau présenterait lors de sa réapparition. Le 7, à 8^h 0^m, quoiqu'une faible lueur comme celle des jours précédents fût déjà visible, l'éclat ordinaire de l'anneau n'avait pas encore commencé à paraître. Le 8, le mauvais temps empêcha les observations; le 9, pendant une éclaircie, j'ai cru apercevoir une partie de l'anneau tout près de la planète; mais sa luminosité ne dépassait pas celle des deux satellites (3^e et 4^e dans l'ordre d'éclat) que je vis très bien pendant quelques instants. Le 10, le temps étant redevenu favorable, je constatai, dès la tombée de la nuit, la visibilité certaine de l'anneau; ce dernier toutefois était encore assez faible pour disparaître lorsqu'on le fixait pendant quelque temps. Il paraissait continu, plus mince et moins visible près de la planète, et se terminait en pointe. Vers chaque extrémité il montrait deux points brillants, placés symétriquement par rapport au disque de Saturne.

Dans les observations des 11, 12, 13 et 14 janvier, l'anneau paraissait formé d'une suite de points brillants, inégaux en grandeur et en luminosité, et dont quelques-uns surpassaient les dimensions et l'éclat de Titan; d'autres même atteignirent, déjà le 13, l'intensité lumineuse de la planète. Tous ces points étaient animés d'un mouvement continu et rapide, offrant parfois l'apparence d'un scintillement. On ne saurait attribuer leur mouvement à un effet du bouillonnement, car pendant ces quelques jours l'atmosphère était très calme. Le nombre des points brillants alla en diminuant chaque jour; le 14 janvier, ils n'étaient plus visibles que par moments, et, le 17, ils avaient complètement disparu.

L'éclat général de l'anneau, inférieur à celui de Titan les 10, 11 et 12, le dépassa sensiblement les jours suivants. Le 11, peut-être même déjà le 10, l'anneau était assez intense pour être visible avec le plus fort grossissement (350 fois), et, deux jours après, je le soupçonnai au chercheur de 40^{mm}.

Dès le 10, l'anneau avait une teinte cuivrée, qui s'accrut les 11, 12 et 13 pour diminuer ensuite et se rapprocher de la couleur jaune de la planète.

ASTRONOMIE. — *Sur la relation entre les ombres volantes et la scintillation.*

Note (1) de M. CL. ROZET, présentée par M. Wolf.

Dans une Note précédente (2), j'ai exposé le résultat de mes recherches sur les ombres volantes, observées à Aoste (Italie) au lever et au coucher du Soleil.

Ayant remarqué que d'ordinaire les bandes d'ombre sont visibles seulement lorsque la surface éclairante du Soleil est très réduite, je fus amené à rechercher si les planètes et les étoiles, dont la surface éclairante se réduit pour nous à un point, ne produiraient pas des bandes semblables.

Mes premières recherches dans ce sens, en janvier 1907, ont été faites à l'aide de Vénus, alors à son maximum d'éclat (3).

Dès les premiers essais, je constatai, sur l'écran éclairé par cet astre, des bandes sombres semblables aux ombres volantes observées au lever et au coucher du Soleil.

(1) Présentée dans la séance du 10 février 1908.

(2) *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 913.

(3) Pour ces observations et les suivantes, je me suis servi d'un écran disposé comme celui décrit dans la Note déjà citée, en prenant plus de soin encore pour éviter toute lumière étrangère à celle de l'astre.

Ces bandes, plus ou moins droites, plus ou moins larges et espacées, parcouraient d'ordinaire l'écran avec une grande vitesse. Parfois, au lieu de se succéder à des distances égales, elles arrivaient « par paquets » de tous côtés, et alors les intervalles brillaient d'un éclat plus grand que de coutume. Cette particularité se reproduisait à des intervalles de temps irréguliers et correspondait toujours à une scintillation plus forte, à une fluctuation plus accentuée de la lumière de l'astre.

L'orientation de ces bandes, ordinairement horizontale, ne semble pas suivre une loi déterminée, contrairement à ce qui a lieu pour les bandes produites par le Soleil, qui sont *toujours parallèles à l'arête de la montagne* où l'astre apparaît ou disparaît. Quant à leur déplacement, il se fait *toujours perpendiculairement* à leur orientation, soit dans un sens, soit dans l'autre. Par les jours de grands vents, alors que l'orientation est souvent modifiée, le déplacement continue à être perpendiculaire à l'orientation.

Les autres astres dont je me suis servi pour ces études sont les planètes Jupiter et Mars, les étoiles Sirius, Bételgeuse, Procyon, Capella, Wéga et Arcturus, c'est-à-dire les sources lumineuses assez intenses pour produire sur l'écran des contrastes d'ombre et de lumière. Tous ces astres produisent des bandes identiques à celles observées avec Vénus; seulement l'observation en est plus fatigante, à cause de l'éclat plus faible des sources lumineuses qui les produisent.

A la suite de mes observations, ces questions se posèrent à mon esprit : N'y aurait-il pas une relation entre les bandes d'ombre et la scintillation ⁽¹⁾ ? Ces bandes ne seraient-elles pas les mêmes que celles visibles sur le disque lumineux formé par une étoile au delà du foyer d'un objectif ? Ne seraient-elles pas identiques aux bandes qui traversent les spectres stellaires et dont M. C. Wolf et M. Respighi ont fait une étude approfondie ?

Dans le but de résoudre ces questions, j'ai entrepris, avec mon confrère M. M. Amann et mon frère Louis, des observations simultanées de ces différents phénomènes.

Voici le résultat de nos recherches :

1° Entre les bandes d'ombre et la scintillation il y a une relation certaine, qui se manifeste ainsi : *a*, quand le scintillement est régulier, l'écran est traversé par des bandes sombres faibles, minces et régulièrement espacées; *b*, à une forte augmentation de la lumière de l'astre correspond le passage d'une large bande très brillante; *c*, une extinction presque entière de cette lumière se traduit par l'arrivée d'une grosse bande très sombre; *d*, quand la

(1) Nous avons observé fréquemment la scintillation du Soleil en même temps que le passage des bandes sur l'écran.

scintillation est nulle ou presque nulle, on ne remarque aucune bande sombre.

2° L'examen et la comparaison simultanés des bandes parcourant l'écran, de celles visibles sur le disque lumineux d'une étoile au delà du foyer de l'objectif et de celles qui traversent le spectre de l'étoile font conclure à l'entière ressemblance de toutes ces bandes. En effet, leur largeur, leur espacement, leur intensité, leur orientation, la direction de leur déplacement, en un mot tous leurs caractères particuliers, sont les mêmes dans les trois cas.

D'après cela, il est clair que les « ombres volantes » des éclipses totales et les autres bandes vues par les différentes méthodes indiquées dans le paragraphe précédent ne sont que les manifestations d'un phénomène unique : la scintillation.

On peut maintenant s'expliquer comment nous percevons cette scintillation ; il suffit, en effet, de considérer notre œil comme un point de l'écran recevant successivement des bandes sombres séparées par des intervalles lumineux : tant que les bandes passent régulièrement, la scintillation est régulière ; mais, lorsque arrivent de fortes bandes sombres ou brillantes, elles produisent sur notre œil ces grandes fluctuations qu'on remarque par moments.

Quant à la cause même du phénomène de la scintillation, elle est certainement dans l'atmosphère terrestre et due, comme l'a démontré le savant physicien K. Exner, de Vienne, à la réfraction inégale et à la dispersion régulière des couches atmosphériques (1).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème de la théorie des équations intégrales.* Note de M. E. GOURSAT, présentée par M. Émile Picard.

Dans une Note récente (*Comptes rendus*, 14 octobre 1907), M. Tommaso Boggio a étendu quelques propriétés des noyaux symétriques aux noyaux de la forme $p(y)S(x, y)$, où $S(x, y)$ est une fonction symétrique et $p(y)$ une fonction qui conserve un signe constant. Les résultats de M. Boggio peuvent être rendus intuitifs et généralisés au moyen d'une remarque bien simple.

(1) K. EXNER, *Zur Genesis der richtigen Erklärung der Scintillationserscheinungen* (*Akad. der Wissenschaften in Wien, Mathem.-naturw. Classe*, Bd. CX, Abth. II, 1901).

Soit $\Gamma(x, y; \lambda)$ le noyau résolvant correspondant à un noyau quelconque $K(x, y)$. De l'identité fondamentale

$$(1) \quad \Gamma(x, y; \lambda) - K(x, y) = \lambda \int_a^b K(x, s) \Gamma(s, y; \lambda) ds$$

on déduit, en multipliant les deux membres par $\frac{r(x)}{r(y)}$ [$r(x)$ désignant une fonction quelconque de x], une nouvelle identité qu'on peut écrire

$$(2) \quad \Gamma_1(x, y; \lambda) - K_1(x, y) = \lambda \int_a^b K_1(x, s) \Gamma_1(s, y; \lambda) ds,$$

en posant

$$K_1(x, y) = K(x, y) \frac{r(x)}{r(y)}, \quad \Gamma_1(x, y; \lambda) = \Gamma(x, y; \lambda) \frac{r(x)}{r(y)},$$

et nous en concluons que $\Gamma_1(x, y; \lambda)$ est le noyau résolvant correspondant au noyau $K_1(x, y)$.

Cela posé, supposons en particulier que le noyau $K(x, y)$ soit de la forme

$$(3) \quad K(x, y) = S(x, y) \sqrt{p(x)p(y)q(x)q(y)},$$

$S(x, y)$ étant une fonction symétrique de x et de y , $p(x)$ et $q(x)$ deux fonctions positives dans l'intervalle (a, b) . Ce noyau $K(x, y)$ est évidemment symétrique; soit $\Gamma(x, y; \lambda)$ le noyau résolvant correspondant. Appliquons la remarque générale précédente en prenant ici

$$r(x) = \sqrt{\frac{p(x)}{q(x)}};$$

nous aurons dans ce cas

$$(4) \quad K_1(x, y) = \sqrt{\frac{p(x)q(y)}{q(x)p(y)}} S(x, y) \sqrt{p(x)p(y)q(x)q(y)} = p(x)q(y) S(x, y).$$

On en conclut que le noyau résolvant $\Gamma_1(x, y; \lambda)$ qui correspond au noyau $p(x)q(y) S(x, y)$ est égal au produit

$$\sqrt{\frac{p(x)q(y)}{p(y)q(x)}} \Gamma(x, y; \lambda).$$

Or, d'après les propriétés des noyaux symétriques, tous les pôles de $\Gamma(x, y; \lambda)$ sont des pôles simples réels. Il en est donc de même des pôles de $\Gamma_1(x, y; \lambda)$.

En supposant $p(x)=1$ ou $q(x)=1$, on retrouve le résultat de M. Boggio.

Il est à remarquer que la transformation est applicable pourvu que le produit $p(x)q(x)$ conserve un signe constant.

PHYSIQUE. — *Sur l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique pur.*

Note de M. E. DOUMER, présentée par M. d'Arsonval.

Il semblerait que l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique pur doive être un phénomène très simple et consister uniquement dans la séparation des ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{Cl}$ qui, se polymérisant respectivement à la cathode et à l'anode, devraient y donner, pour un courant capable d'électrolyser un équivalent HCl , un équivalent d'hydrogène au pôle négatif et un équivalent de chlore au pôle positif.

Le phénomène est cependant un peu plus complexe, car, si l'on recueille bien autour de l'électrode négative le poids théorique d'hydrogène pur, le gaz qui se dégage autour de l'électrode positive n'est jamais du chlore pur, mais toujours un mélange de chlore et d'oxygène, lorsqu'on opère avec des électrodes inattaquables.

Le volume de l'oxygène recueilli varie dans de grandes proportions avec le titre de la dissolution; il augmente à mesure que le titre diminue et peut devenir une fraction considérable du volume du chlore que l'on devrait théoriquement obtenir.

Voici, à titre d'exemple, les résultats d'une série de déterminations faites avec des dissolutions inégalement riches, mais avec des intensités sensiblement les mêmes. Les électrodes étaient constituées par deux fils de platine de $\frac{5}{10}$ de millimètre et de 6^{cm} de longueur.

TABLEAU I.

Titres.	Intensités. A	Durées. h m s	Volumes		Rapports $\frac{v}{V}$
			d'hydrogène (¹) V.	d'oxygène v.	
			cm³	cm³	
14,5	0,121	1. 0.35	50,08	1,52	0,034
8,7	0,120	1. 2.24	51,60	3,51	0,068
5,8	0,123	1	50,38	4,13	0,082
3,9	0,124	1	50,88	6,11	0,120
7,45	0,125	1	51,15	8,50	0,166
0,72	0,134	0.58	52,82	11,20	0,212

(¹) Les volumes V sont égaux aux volumes de chlore qu'on devrait théoriquement avoir autour de l'anode.

Avant lecture du volume de l'oxygène, ce gaz était soigneusement lavé, à plusieurs reprises, par agitation avec de l'eau distillée.

Il était important de savoir si ce dégagement d'oxygène était dû à l'action secondaire du chlore naissant sur l'eau de la dissolution, ou bien s'il fallait l'attribuer à l'électrolyse directe de l'eau.

Dans la première hypothèse, si l'on modifie les conditions expérimentales de façon à fixer le chlore dès sa libération, on doit arrêter ou du moins diminuer considérablement le dégagement d'oxygène. Pour fixer le chlore, je me suis servi d'électrodes positives en argent ou en mercure purs, qui ont l'avantage d'avoir une grande affinité pour le chlore et de donner avec ce corps des composés peu solubles. Dans ces conditions, en effet, du moins avec des intensités faibles, il semble bien que le chlore soit fixé en totalité, car le gaz et le liquide qui entourent l'anode ne dégagent aucune odeur de ce gaz et cependant on recueille un volume d'oxygène sensiblement plus grand qu'avec une électrode en platine.

Ainsi, avec une anode en argent, une dissolution à 0,72 pour 1000, soumise pendant 1 heure à un courant de 0,122 ampère, a donné 13^{cm}³,36 d'oxygène et 52^{cm}³,4 d'hydrogène; dans les mêmes conditions, mais avec une anode en platine, elle dégage 11^{cm}³,2 seulement d'oxygène.

On ne saurait donc attribuer le dégagement d'oxygène observé à l'action du chlore sur l'eau de la dissolution. Il est, au contraire, probable que le chlore fixe une certaine quantité d'oxygène pour donner naissance aux composés oxygénés de ce gaz dont on connaît la production constante autour de l'anode. Ainsi s'expliquerait pourquoi, dans l'électrolyse avec anode en argent ou en mercure, on obtient un volume d'oxygène supérieur à celui qu'on obtient avec une anode en platine.

Il semble donc que, dans l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique pur, *la décomposition électrolytique porte non seulement sur l'acide chlorhydrique, mais aussi sur l'eau de la dissolution.*

Si tout l'oxygène électrolysé pouvait être recueilli, il serait facile de connaître le rapport du nombre des ions provenant de l'eau au nombre total des ions contenus dans la dissolution. Si l'on représente par v le volume de l'oxygène et par V le volume de l'hydrogène, $\frac{2v}{V}$ serait égal à ce rapport, tandis que $\frac{V-2v}{V}$ serait le rapport du nombre des ions provenant de l'acide chlorhydrique au nombre total des ions de la dissolution. Ces rapports,

que l'on pourrait désigner sous le nom de *facteurs d'ionisation*, seraient importants à connaître.

Dans l'exemple rapporté plus haut, ils seraient respectivement de

0,068, 0,136, 0,164, 0,240, 0,332, 0,424

pour l'eau, et

0,932, 0,864, 0,836, 0,760, 0,668, 0,578

pour l'acide chlorhydrique.

Mais ces chiffres ne sont pas exacts, car une partie inconnue de l'oxygène est fixée par le chlore et échappe à la mesure.

Quoi qu'il en soit, on peut dire dès maintenant que, dans l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique, une partie du courant qui n'est nullement négligeable sert à l'électrolyse de l'eau de la dissolution et qu'il faut tenir compte de ce phénomène, soit dans la détermination des facteurs de transport des ions H et Cl, soit dans la mesure de la conductibilité de ces dissolutions et peut-être aussi dans la mesure de leur acidité.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le lithium dans les minerais radioactifs.*

Note de M^{lle} GLEDITSCH, présentée par M. Lippmann.

J'ai indiqué dans une Note préliminaire (1) les premiers résultats de mes recherches sur la présence du lithium dans les minerais de radium. J'ai fait depuis un travail plus complet sur ce sujet, pensant qu'à la suite des recherches de M. Ramsay il était intéressant de voir s'il existe un rapport entre les teneurs d'un minerai en radium, cuivre et lithium.

Après avoir analysé plusieurs de ces minerais, j'ai trouvé qu'ils contiennent tous du lithium, mais en très petite quantité. Par conséquent, il ne m'a pas été possible de doser le lithium suivant la méthode ordinaire ; toutefois je l'ai fait à l'aide du spectroscope.

Pour la plupart des minerais le procédé a été le suivant :

Après avoir été finement pulvérisé, le minerai, par quantités de 5g à 10g, est traité par l'acide chlorhydrique ou, pour les pechblendes, par l'eau régale, jusqu'à une dissolution aussi parfaite que possible. La dissolution est évaporée à sec ; le résidu est traité par l'eau et par l'acide chlorhydrique. On précipite par l'hydrogène sulfuré, on

(1) *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 1148.

sépare l'arsenic, le plomb et le bismuth, et l'on dose le cuivre à l'état de protosulfure. Le liquide filtré est porté à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré et oxydé par l'acide azotique, puis on précipite par l'ammoniaque. Ce précipité retient opiniâtrement des alcalis, malgré un lavage très soigné; pour cette raison je l'ai toujours dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité de nouveau par l'ammoniaque. Dans les minerais qui contiennent de l'acide phosphorique, l'autunite et la chalcélite, j'ai ajouté, avant de précipiter par l'ammoniaque, un peu de chlorure de fer pour empêcher la précipitation du lithium à l'état de phosphate. Le liquide et les eaux de lavage sont concentrés et traités, si c'est nécessaire, par le sulfure d'ammonium, puis les sels ammoniacaux sont chassés par l'évaporation avec de l'eau régale. Les terres alcalines sont précipitées par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium, le magnésium par l'eau de baryte. Après avoir éliminé la baryte et chassé parfaitement les sels ammoniacaux, on pèse le résidu et on l'examine au spectroscope.

Pour l'analyse de la carnotite, j'ai suivi une méthode spéciale, la même qui a été indiquée par MM. Friedel et Cumenge ⁽¹⁾. Le minerai, formant une poudre cristalline, est traité par l'acide azotique étendu, qui dissout le minerai, mais laisse la gangue inattaquée. On évapore la dissolution, ajoutant de l'acide azotique, ce qui rend le vanadium insoluble. Dans le liquide filtré on précipite les métaux, suivant la méthode indiquée plus haut. Le résidu qui est très important se compose surtout de potassium.

Pour avoir une mesure de la quantité de lithium j'ai préparé des mélanges de chlorures de sodium et de lithium, et j'ai comparé l'intensité de la raie du lithium des résidus avec celle de mes mélanges. La méthode est assez sensible, même avec de très petites quantités de lithium.

Voici les résultats pour les minerais examinés :

	Cu pour 100.	Li pour 100.	Activité par rapport à l'uranium.
Pechblende de Joachimsthal...	1,2	0,00017	1,5
» Colorado.....	0,15	0,00034	1,75
Carnotite.....	0,15	0,030	0,52
Chalcélite de Cornwall.....	6,54	0,00011	2,0
Autunite.....	0	0,00083	1,48
Thorite.....	trace	0,0033	0,59

Comme plusieurs de ces minerais sont accompagnés de gangues, qui sont relativement riches en lithium, il était nécessaire de les séparer aussi bien que possible, ce qui était facile pour la chalcélite, dont j'ai eu de très beaux échantillons, et de même pour l'autunite. Les gangues séparées de ces deux

(1) *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 2^e série, t. XXI, p. 328.

minerais ont été analysées; elles ont été traitées par l'acide fluorhydrique d'après la méthode de Berzelius.

Voici les résultats :

	Li pour 100.
La gangue séparée de la chalcolite.....	0,012
» » l'autunite.....	0,0033

On remarque d'abord la grande quantité de lithium dans la carnotite, qui contient peu de cuivre; puis on trouve que la thorite contient une trace de cuivre presque invisible et une quantité considérable de lithium, enfin l'autunite ne contient pas du tout de cuivre, mais incontestablement du lithium; le même fait a été constaté pour la gummite par M. Mc Coy (1). Il est vrai qu'on peut dire, comme M. Mc Coy, que cela ne prouve rien contre la théorie de M. Ramsay, parce que tout le cuivre peut avoir été transformé en lithium. Mais comme d'autre part la chalcolite, qui contient beaucoup de cuivre, ne renferme qu'une faible trace de lithium, cette interprétation n'est pas très probable.

Comme la réaction spectroscopique du lithium est très sensible, il peut être parfois difficile de dire si une trace de lithium appartient réellement au minerai ou à la gangue qui l'accompagne. C'est pourquoi je crois qu'on ne peut pas espérer obtenir des résultats plus intéressants en étudiant un plus grand nombre de minerais. Les résultats obtenus n'infirment pas la théorie de M. Ramsay, bien qu'ils ne soient pas en sa faveur; mais ils prouvent qu'il n'existe aucun rapport simple entre le cuivre et le lithium dans les minerais radioactifs.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur un nouveau procédé de dosage du soufre dans les matières organiques.* Note de M. ISIDORE BAY.

Le dosage du soufre dans les matières organiques s'effectue ordinairement par le procédé Carius : attaque de la matière organique en tube scellé et à haute température par l'acide nitrique fumant et dosage de l'acide sulfurique formé. Ce procédé est très exact, mais la manipulation des tubes scellés est délicate et parfois dangereuse. De plus, l'opération est assez longue. C'est pourquoi nous avons étudié un autre procédé de dosage plus facile,

(1) *Nature*, 28 novembre 1907, dans une Note préliminaire, envoyée à ce journal.

plus rapide et cependant exact. C'est le résultat de ce travail que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie.

La matière organique est brûlée dans un tube baïonnette, pareil à ceux qui servent en analyse élémentaire, en présence de carbonate de soude sec et de magnésie calcinée; et la combustion est achevée, comme à l'ordinaire, dans l'oxygène. Le soufre se combine aux sels de soude et de magnésie pour donner des sulfates. Pour plus de sûreté, on adapte au tube à combustion un tube de Liebig, contenant de la soude bromée, afin de retenir les dernières traces de produits sulfurés qui auraient pu échapper à la magnésie et au carbonate de soude.

Après la combustion, le tube à analyse et le tube de Liebig sont vidés dans une capsule. On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique étendu, on fait bouillir pour chasser le brome, on filtre et, dans la liqueur claire, on précipite l'acide sulfurique formé par le chlorure de baryum.

Le tube à combustion est rempli de la façon suivante :

Au fond, un tortillon de fibres d'amiante de 3^{cm} de longueur; puis, sur 10^{cm} environ, un mélange de carbonate de soude et de magnésie à poids égaux; ensuite, sur 10^{cm}, la matière à analyser (si elle est solide) mélangée avec le carbonate de soude et la magnésie; si la matière à analyser est liquide, on la met dans une petite ampoule en verre mince, comme on fait pour l'analyse élémentaire. A la suite, 20^{cm} du mélange à poids égaux de carbonate de soude et de magnésie et 20^{cm} de magnésie. Enfin un tortillon de fibres d'amiante.

Le carbonate de soude et la magnésie sont préalablement desséchés, et une opération à blanc fait connaître la quantité de soufre contenue dans les réactifs qu'il faudra retrancher du résultat.

Nous avons effectué des dosages comparatifs par notre procédé et par le procédé Carius sur les corps suivants : mercaptan méthylique, sulfocyanate d'éthyle, sulfure d'éthyle, sulfocyanate d'allyle, sulfure d'allyle, acide α -thiophénique, thiophène, et nous avons consigné les résultats dans le Tableau qui suit :

Substances.	Formules.	Soufre pour 100, procédé Carius.	Soufre pour 100 par notre procédé.
Mercaptan méthylique..	C^2H^5SH	51,60	51,55
Sulfocyanate d'éthyle...	C^2H^5SCAz	36,80	36,76
Sulfure d'éthyle.....	$(C^2H^5)^2S$	35,53	35,55
Sulfocyanate d'allyle....	C^3H^5SCAz	32,31	32,24
Sulfure d'allyle.....	$(C^3H^5)^2S$	28,07	28,00
Acide α -thiophénique...	$C^6H^5S - COOH$	25,76	25,75
Thiophène.....	C^4H^4S	38,09	38,02

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la séparation du chlorure et de l'iodure d'argent.*

Note de M. H. BAUBIGNY, présentée par M. Troost.

Hager a publié en 1871 (*Z. f. anal. Ch.*, t. X, p. 341) une méthode de séparation approximative des trois éléments halogènes, applicable à un mélange de leurs sels d'argent. Ce procédé repose :

1° Sur la solubilité du chlorure AgCl dans une solution bouillante de sesquicarbonate d'ammoniaque à 10 pour 100, qui laisse l'iodure insoluble et ne dissout, dit-il, que des traces du bromure AgBr;

2° Sur le traitement ultérieur du résidu, c'est-à-dire des deux derniers sels, par une solution d'ammoniaque à 5 pour 100 qui, sans dissoudre notablement d'iodure, enlève le bromure.

L'auteur, comme il le dit lui-même, n'a aucune prétention à une haute précision; en effet, dans les résultats qu'il a obtenus, on relève des écarts variant de 2 à 4 pour 100, en plus ou en moins, avec les quantités qu'il aurait dû trouver, d'après les mélanges synthétiques mis en expérience. L'exposé des résultats donnés par Hager en dira d'ailleurs suffisamment :

	Ag Cl.	Ag Br.	Ag I.
Employé.....	0,287	0,396	0,470
Trouvé.....	0,296	0,386	0,448

Il ne pouvait en être autrement, car si l'iodure est pour ainsi dire insoluble dans le carbonate d'ammoniaque même neutre $\text{CO}^3(\text{AzH}^*)^2$, pour le bromure, c'est fort différent, puisque à froid (vers 25°), d'après mes déterminations, une solution à 10 pour 100 de sesquicarbonate d'ammonium dissout déjà par simple agitation près de 0,018 AgBr au litre et celle de carbonate neutre une proportion beaucoup plus forte. Or, à l'ébullition, la dissolution de sesquicarbonate perd de l'anhydride carbonique et tend à se transformer en carbonate neutre, plus stable à l'état dissous. Si l'on ajoute à cela qu'Hager additionnait même de quelques gouttes d'ammoniaque la liqueur de sesquicarbonate, on comprendra de suite pourquoi la séparation du chlore et du brome, pris sous forme de sels d'argent, ne pouvait, dans ces conditions, être rigoureuse. Enfin, l'emploi de l'ammoniaque pour séparer le bromure et l'iodure, malgré la faible solubilité de ce dernier, n'est pas sans être sujet à objection.

Mais il en est tout autrement, si l'on n'a qu'à traiter un mélange de chlorure et d'iodure.

Le précipité des deux sels d'argent recueilli et lavé sur un filtre en est détaché et mis en macération au bain-marie à 70°-80° dans une solution de carbonate d'ammoniaque commercial (sesqui) renfermant au litre 100^g de

ce sel et 20^{cm³} d'ammoniaque à 20 pour 100. Au bout de quelques minutes on laisse refroidir et l'on procède à la filtration en ne décantant que le liquide, afin de répéter le même traitement une seconde fois. Pour finir, l'iodure formant le résidu est lavé sur le filtre avec la liqueur ammoniacale étendue de son volume d'eau. Après dessiccation, on le pèse.

Le chlorure est séparé de sa dissolution par addition d'acide nitrique et on le dose comme d'usage.

Par cette méthode, on arrive à des résultats suffisamment précis, ainsi qu'on peut le constater, en opérant avec des mélanges synthétiques :

	Employé en partant de liqueurs titrées.	Trouvé.	
		I.	II.
AgCl	0g, 2930	0g, 2925	0g, 2933
AgI	0g, 1381	0g, 1372	0g, 1382

Pour chaque macération, on a employé de 70^{cm³} à 100^{cm³} de la liqueur de carbonate ammoniacal.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode d'analyse complète des matières végétales.*

Note (1) de M. J.-M. ALBAHARY, présentée par M. A. Gautier.

Les méthodes ordinaires d'analyse des matières végétales sont toutes entachées d'erreurs : la dessiccation à 100° comporte des fautes graves, car, outre l'oxydation et la destruction possible des principes constituants, les substances volatiles qui s'échappent à cette température se trouvent complètement négligées.

Nous avons adopté la méthode suivante :

On prélève sur un poids de matière fraîche une petite quantité dont on détermine le poids sec d'après la méthode ordinaire (étuve 110°). La différence de poids entre la matière fraîche et la matière sèche correspondra au poids de l'eau et des substances volatiles. Elle nous servira pour contrôler les chiffres obtenus ultérieurement. Le poids des *cendres totales* de la plante s'obtient par carbonisation de la matière sèche, lavage à l'eau bouillante et incinération du résidu à faible température dans un courant lent d'oxygène.

Une autre partie de la matière fraîche est triturée avec son volume d'alcool à 95° jusqu'à consistance pâteuse, et séparée du liquide par expression. Cette opération est répétée, et l'on termine l'extraction en chauffant à 60° et en épuisant une dernière fois à l'alcool étheré.

(1) Présentée dans la séance du 10 février 1908.

On pèse le résidu insoluble, et une petite quantité en est desséchée ensuite dans le vide sec. On obtient ainsi le poids de la *matière sèche* insoluble dans l'alcool.

Les différents liquides alcooliques d'extraction sont réunis et distillés à basse température (50°). Pour éviter la perte des substances volatiles, et faciliter les opérations il est avantageux de se servir de l'appareil suivant : on introduit dans un ballon de 500^{cm}³ un tube à essai taré. Ce ballon, plongé dans un bain-marie, est fermé par un bouchon, muni, d'une part, d'un tube à brome dont la queue pénètre dans le tube à essai, d'autre part, d'un tube relié à un réfrigérant. Celui-ci communique lui-même avec deux petits ballons : le premier, qui est vide, sert à recueillir les liquides condensés par le réfrigérant ; le second, relié à la trompe, contient un volume connu d'une solution titrée de NaOH avec une goutte de phénolphtaléine. On fait le vide dans tout l'appareil. On remplit le tube à brome avec la liqueur alcoolique et on laisse tomber celle-ci goutte à goutte dans le tube à essai, dès que le bain-marie atteint la température de 50°. Le sirop épais qui reste dans le tube à essai est repris avec de l'alcool à 98° ; on recommence l'opération jusqu'à siccité absolue de cet extrait. Le poids de la *matière fixe soluble* s'obtiendra en repesant le tube à essai avec son contenu. En mélangeant le liquide de condensation du premier flacon avec la lessive de soude du second on aura, après titration de l'excès d'acidité résiduelle, la quantité des *acides volatils* exprimés en NaOH. Ce liquide neutre étant évaporé laisse les sels sodiques de ces acides, dont il est facile de calculer le poids net.

Le poids des acides volatils (les huiles volatiles et les éthers sont, en général, en quantité négligeable), additionné du poids des matières fixes solubles, donne le poids des *matières solubles*. Le poids des matières solubles, plus le poids des matières insolubles, déduit du poids de la matière fraîche, donne le poids de l'eau préformée.

Le tube à essai contenant l'extrait sec de la plante est pulvérisé, placé sur un filtre taré et introduit dans l'appareil de Soxhlet. On fait une première extraction avec de l'éther de pétrole sec, qui dissout les graisses et les matières colorantes. On détermine le poids de la graisse colorée, et l'on calcule la quantité de *graisses pures* après la saponification et l'épuisement par le chloroforme qui, par évaporation, laisse les *matières colorantes*.

L'éther de pétrole est remplacé dans le Soxhlet par de l'éther ordinaire. On extrait ainsi les acides organiques fixes libres, les cholestérines et les lécithines. On lave l'extrait éthéré avec de l'eau pour séparer les *acides libres* (auxquels sont ajoutés les eaux de lavage de l'éther de pétrole), puis on procède à la séparation et à l'isolement de ces différents acides ⁽¹⁾.

Après l'évaporation à sec de l'extrait éthéré, on le pèse, on le traite par de la potasse alcoolique pour saponifier les lécithines et l'on épuise la solution de savon avec le chloroforme pour isoler la *cholestérine*. Le dosage du phosphore dans la liqueur savonneuse permet de calculer les *lécithines*.

Il reste sur le filtre des matières azotées, des hydrates de carbone, des sels et des acides minéraux solubles. Ces principes seront dosés plus loin.

Reprenons la partie insoluble dans l'alcool neutre. On la laisse macérer pendant

(1) Voir *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 1232, et t. CXLV, p. 132.

2 jours dans l'alcool acide (200^{cm³} d'alcool à 95° contenant 2^{cm³} d'acide chlorhydrique concentré). On filtre et on lave à l'alcool jusqu'à ce que le liquide de lavage ne décèle plus d'acidité. Les liqueurs réunies sont évaporées dans le vide à basse température. On pèse l'extrait sec, on épuise par l'éther les acides organiques mis en liberté qui sont dosés comme ci-dessus, et l'on dissout le résidu dans l'eau. On ajoute à cette solution celle obtenue par le lavage du filtre contenant le résidu de l'extraction neutre et l'on amène à 1000^{cm³} :

a. Sur 200^{cm³} seront dosés, au Fehling, les *sucres réducteurs* et les sucres après hydrolyse, après défécation de la liqueur par le procédé de Patein.

b. 100^{cm³} serviront pour le dosage des *acides minéraux* (HCl, H²SO⁴, HAzO³, H³PO⁴).

c. 250^{cm³}, réduits d'abord à un petit volume, sont soumis au procédé Kjeldhal et Jodelbauer pour le dosage de l'*azote total*.

d. Dans 250^{cm³} on dosera l'*asparagine* : ébullition de la liqueur avec 25,5 d'acide acétique, précipitation des autres amides par l'acide phospho-tungstique, ébullition du filtratum avec de la potasse dans l'appareil de Schlœsing. On calcule le poids de l'asparagine d'après l'azote de l'ammoniaque. La différence entre l'azote total et l'azote de l'asparagine appartient à l'azote des aminacides, des bases xanthiques et des hexones.

e. 100^{cm³} sont évaporés à sec et le résidu traité avec de l'acide azotique fumant dans le tube de Carius. On précipite ensuite l'acide sulfurique par BaCl². On calcule ainsi facilement le *soufre total*.

f. 100^{cm³} évaporés, desséchés et calcinés d'après la méthode indiquée, donnent le poids des *cendres* de la partie soluble du végétal.

On pèse, enfin, le résidu insoluble dans l'alcool acide et l'on dose l'azote total *des matières protéiques* sur une première partie. Une seconde partie est soumise à la digestion artificielle; on détermine l'azote *des nucléines* restées insolubles et, par différence, l'azote *des albumines*. Une troisième partie (la plus grande) est délayée dans un peu d'eau et chauffée à 150°; on filtre, on amène l'empois à un volume déterminé et l'on dose sur une moitié l'*amidon*, après saccharification par l'extrait de malt et hydrolyse subséquente, en calculant sur le chiffre de glucose trouvé. L'autre moitié est hydrolysée à 120° pendant 30 minutes avec 3 pour 100 d'acide acétique. Le poids de lévulose ainsi obtenu, multiplié par 0,90, donne le poids d'*inuline*. La matière séparée de l'empois est additionnée d'une solution chlorhydrique (20 pour 100) et soumise 15 minutes à une température de 120°. On filtre et dose les sucres des *glycosides* résultant de cette intervention. Dans la partie solide, on dose la *cellulose* d'après la méthode de König (glycérine contenant 2 pour 100 H²SO⁴, chauffée à 135°). On détermine enfin, sur une quatrième et dernière partie du résidu sus-indiqué, le poids de la *cendre* et de chacun de ses éléments.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'hydrolyse du perchlorure de fer. Effet de la valence des ions négatifs.* Note (1) de MM. G. MALFITANO et L. MICHEL, présentée par M. E. Roux.

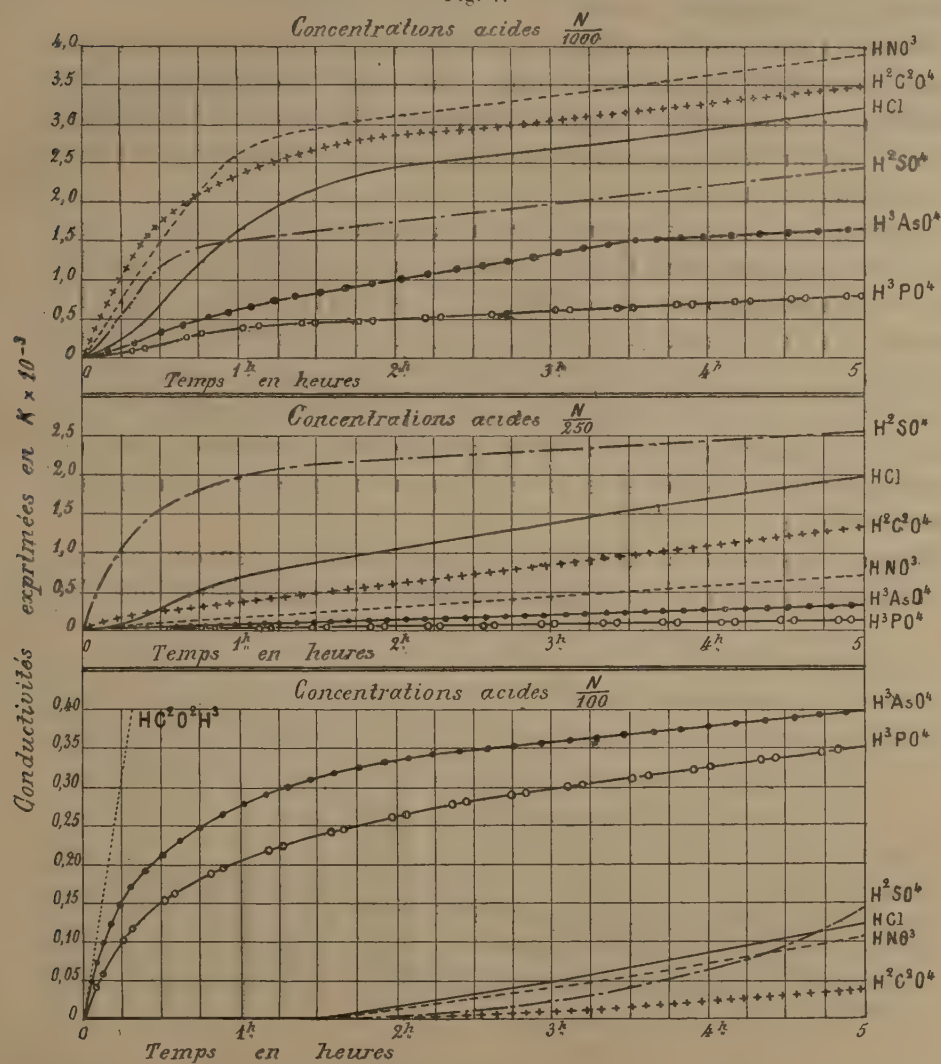
On sait que les anions précipitent le colloïde ferrique à des doses d'autant

(1) Présentée dans la séance du 10 février 1908.

plus faibles que leur valence est plus grande. Nous avons constaté qu'ils agissent selon la même règle en empêchant la formation de ce colloïde.

Dans les graphiques (fig. 1), les coordonnées correspondent aux aug-

Fig. 1.



mentations de conductibilité électrique à 50°, en fonction du temps, de solutions FeCl₂:150 contenant des équivalents égaux de différents acides. La valeur mesurée au début, une fois la température atteinte, est prise ici comme point de départ et marquée 0 pour chacune des solutions.

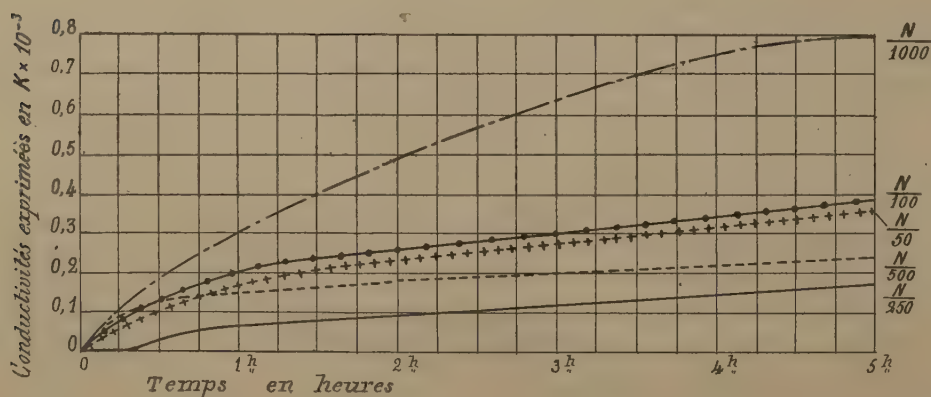
Tous les acides retardent la marche de l'hydrolyse irréversible, qui se manifeste par l'augmentation de la conductivité électrique en fonction du temps; mais l'ordre dans lequel ils se placent, selon cette influence, varie avec leur concentration; nous avons observé qu'il varie aussi avec la température et la teneur en FeCl^3 .

HCl et HNO^3 , dont le coefficient d'ionisation est pratiquement le même, exercent une influence du même ordre. Par contre, l'acide acétique, dont le coefficient est environ 50 fois plus faible, agit à des doses 10 fois plus fortes; H^3BO^3 , qu'on peut considérer comme un non-électrolyte, est parfaitement indifférent.

L'action des acides est donc certainement liée à leur état de dissociation. Aux concentrations fortes, les acides monovalents surtout et H^2SO^4 doivent agir en apportant dans la liqueur des ions H qui empêchent la dissociation de l'eau; mais le rôle des anions se manifeste déjà et il faut leur attribuer les différences entre HCl et HNO^3 , de même que l'influence de $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$, plus accentuée que ne le laisserait prévoir son coefficient de dissociation. A mesure que la concentration diminue, l'influence exercée par les ions H devient négligeable et celle des anions prépondérante lorsqu'ils sont polyvalents.

Comment agissent les anions polyvalents? Ceux-ci peuvent, en remplaçant Cl auprès de Fe , former des molécules moins dissociables que FeCl^3 ;

Fig. 2.



ce doit être le cas pour $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$; H^3PO^4 se comporte d'une tout autre manière que HCl . Le graphique (fig. 2) exprime l'augmentation de conductivité à 50° , en fonction du temps, de $\text{FeCl}^3:150$ contenant des quantités différentes de H^3PO^4 .

On voit que l'augmentation est minima pour le mélange qui contient $\text{H}^3\text{PO}^4\text{N}$:250; dans ceux où la teneur est inférieure, la marche de l'hydrolyse et la formation du colloïde chloroferrique sont seulement ralenties; dans ceux où la teneur est plus forte, la formation de ce colloïde est définitivement empêchée, et cependant la conductibilité augmente en fonction du temps. Ceci ne peut être expliqué que par la quantité de HCl libre déplacée par H^3PO^4 . C'est ce qu'on voit encore mieux en opérant à 100° . Quand on chauffe à 100° des solutions de FeCl^3 contenant une quantité au moins équimoléculaire de H^3PO^4 , on voit paraître un colloïde positif blanc, contenant Fe et PO^4 qui tend à disparaître par refroidissement et d'autant plus facilement que la concentration en FeCl^3 est plus grande.

Il est facile d'expliquer que le colloïde d'hydrate ne puisse se former quand celui de Fe et PO^4 apparaît, mais à des températures basses et par des doses faibles de H^3PO^4 ce composé ne peut être décelé; en tous cas, comment empêcherait-il FeCl^3 restant de s'hydrolyser?

La formation de colloïde d'hydrate est déjà empêchée quand le rapport $\text{Fe}:\text{PO}^4$ est 1:6000 à 18° , 1:200 à 50° et 1:16 à 100° ; dans ces conditions, cependant, si l'on augmente convenablement la température et la dilution, l'hydrolyse immédiate et réversible ne paraît pas être influencée, c'est seulement le processus irréversible qui est arrêté. Les molécules d'hydrate peuvent donc se former, mais non pas s'accumuler.

Il y a lieu de rapprocher le rôle des ions négatifs polyvalents agissant sur l'hydrolyse à des doses faibles de la propriété, découverte par Perrin, que les ions polyvalents paralysent l'effet de la charge dans l'électrisation de contact. Nous pensons que les ions $\text{Fe}^{\frac{2}{3}}$, à mesure que la valence des anions qui les accompagnent est plus grande, deviennent de moins en moins aptes à former les ions complexes $[\text{Fe}(\text{FeO}^3\text{H}^3)^n]^{\frac{2}{3}}$. Les micelles que nous concevons comme des ions complexes de dimensions remarquables, la valeur de n étant très grande, abritent ainsi les molécules d'hydrate contre l'action de HCl qui tend à les ramener à l'état de FeCl^3 . Si elles ne peuvent se former, le processus d'hydrolyse irréversible est entravé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le déplacement réciproque des groupements hydrocarbonés dans la réaction de Friedel et Crafts.* Note de M. H. DUVAL, présentée par M. A. Haller.

Mes recherches sur les bisazoïques du diphénylméthane (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 1222) m'ont conduit à préparer le *p.-p.*-diacétyldiphé-

nylméthane dans le but d'appliquer à son dérivé *o.-o.-diaminé* la réaction décrite antérieurement (*loc. cit.*).

Pour obtenir le *p.-p.-diacétyldiphénylméthane*, j'ai soumis le diphénylméthane en solution sulfocarbonique froide à l'action du chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium. Dans ces conditions, il se forme, en plus d'une petite quantité de produit non déterminé, du *p.-p.-diacétyldiphénylméthane*, du *p.-monoacétyldiphénylméthane* ainsi qu'une quantité importante d'acétophénone. Cette dernière ne peut provenir que d'un déplacement du groupe $C^6H^5 - CH^2$ par le groupe $CH^3 - CO$ sous l'influence du chlorure d'aluminium. Cette réaction singulière ne me semble pas avoir encore été signalée, tout au moins dans des conditions de réaction aussi modérées et à aussi basse température; je me propose de voir si elle peut être généralisée.

La position des groupements acétylés du diacétyldiphénylméthane a été établie de deux façons différentes :

1° Si l'on abandonne à froid pendant 24 heures un mélange de diacétyldiphénylméthane et d'acide nitrique fumant en présence d'acide sulfurique concentré, on peut isoler de l'acide dinitrodiphénylméthane *p.-p.-dicarbonique*.

2° Si l'on oxyde le diacétyldiphénylméthane par l'hypobromite de soude, on obtient l'acide benzophénone dicarbonique dont l'éther méthylique, fondant à 229°,5, a été identifié avec le benzophénone *p.-p.-dicarbonate* de méthyle.

La constitution du monoacétyldiphénylméthane dont le dérivé nitré fond à 91°,5 n'a pas été déterminée directement; mais, comme aucun dérivé disubstitué isomérique n'a été isolé, le groupe $CH^3 - CO$ ne peut vraisemblablement se trouver aussi qu'en para. Quant à la position du groupement nitré, je me propose de la déterminer prochainement.

Marche de la préparation. — Faire tomber, en 3 à 4 heures et vers 0°, 45° de chlorure d'acétyle dans un mélange bien brassé de 100^g de chlorure d'aluminium, 120^g de sulfure de carbone sec et 50^g de diphénylméthane. On verse le tout ensuite sur la glace, on extrait au benzène qu'on lave à l'acide chlorhydrique puis à l'eau, on sèche sur chlorure de calcium, on chasse le solvant au bain-marie, puis on fractionne dans le vide où l'on recueille successivement sous 9^{mm} de pression :

- 1° Vers 100°, l'acétophénone;
- 2° De 190° à 200°, le monoacétyldiphénylméthane;
- 3° De 250° à 270°, le diacétyldiphénylméthane;
- 4° De 270° à 320°, une portion qui sera refractionnée et fournira une quantité notable de dérivé diacétylé.

Purification. — On purifie l'acétophénone par distillation sous la pression ordinaire, le mono- et le diacétyldiphénylméthane par cristallisation dans l'alcool.

Monoacétyldiphénylméthane. — Extrêmement soluble dans l'alcool tiède, l'éther et le benzène, moins soluble dans la ligroïne, il fond à 39° et bout à 197°-198° sous 9^{mm} de pression. Formule :



Son oxime fond à 99°, 5.

Nitroacétyldiphénylméthane $\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{O}^3\text{N}$. — La nitration du monoacétyldiphénylméthane se fait dans l'anhydride acétique au moyen d'acide nitrique de densité 1,5 et exempt de vapeurs nitreuses.

Aiguilles fondant à 91°, 5 ; solubles dans le benzène, l'alcool tiède et l'éther, peu solubles dans la ligroïne et l'alcool froid.

L'oxime de ce composé fond à 162°.

Aminoacétyldiphénylméthane $\text{C}^{15}\text{H}^{15}\text{ON}$. — On réduit au bain-marie le nitroacétyldiphénylméthane par le chlorure stanneux en solution alcoolique et additionné d'acide chlorhydrique.

Cristaux très solubles dans l'acétone et le benzène, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et la ligroïne, et fondant à 135°, 5.

Le chlorhydrate de ce produit est très peu soluble dans l'eau froide.

Diacétyldiphénylméthane. — Très soluble dans le benzène et l'alcool chaud, très peu soluble dans la ligroïne et l'éther, il fond à 93° et bout à 259°-260° sous 9^{mm} de pression. Formule :



Son oxime fond à 210°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés réductrices des composés organométalliques.* Note de M. LETELLIER, présentée par M. A. Haller.

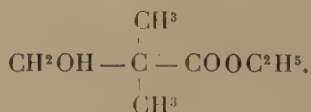
Des phénomènes de réduction ont été observés souvent dans l'action des composés organométalliques sur les aldéhydes, les acétones, les éthers-sels.

M. Grignard obtint de l'alcool benzylique et de l'isoamylène dans l'action du bromure d'isoamylmagnésium sur l'aldéhyde benzoïque. Ces réactions sont plus importantes avec le chloral (JOCITSCH, *Soc. chim. russe*, t. XXXVI, 1904, p. 443) et les acétones. MM. Sabatier et Mailhe (*Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 998) ne recueillent que du benzhydrol et du cyclohexène dans l'action du cyclohexène-magnésium sur la benzophénone.

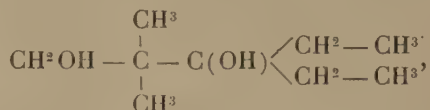
On a moins d'exemples dans l'action sur les éthers-sels. MM. Guttermann et Maffezoli (*Berichte*, t. XXXVI, 1902, p. 4152) obtiennent de l'aldéhyde tolylique dans l'action du formiate d'éthyle sur le bromure de tolylmagnésium. M. Bouveault constate

que, dans l'action du formiate d'éthyle sur le chlorure d'isobutylmagnésium, il se forme surtout de l'alcool primaire.

Nous avons observé une réduction analogue dans l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxypivalate d'éthyle :

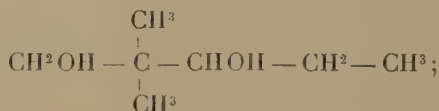


La réaction a été effectuée par la méthode ordinaire et, en refroidissant à zéro, on obtient une portion assez considérable du glycol prévu par la théorie :

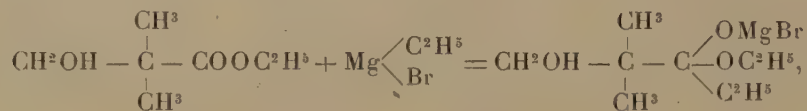


liquide incolore (éb. = 136° sous 21^{mm}), et qui cristallise dans l'éther de pétrole en donnant un solide blanc (fus. = 19°).

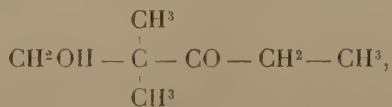
On obtient aussi dans cette réaction une portion moins importante d'un composé auquel nous avons attribué la formule



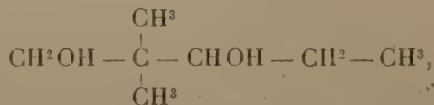
le mécanisme de sa formation étant le suivant :



composé qui devrait donner la cétone :

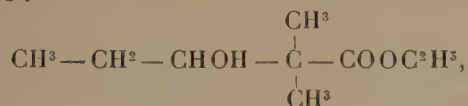


mais en présence du composé organo-métallique, il y a réduction, et l'on obtient le glycol :



avec dégagement d'éthylène.

Pour vérifier ce fait, nous avons fait la synthèse de ce glycol par une autre méthode : on condense le bromisobutyrate d'éthyle avec l'aldéhyde propylique en présence du zinc par la méthode de Reformatski; on obtient ainsi un éther-alcool :

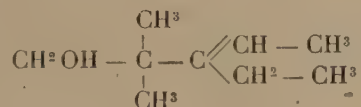


liquide (éb. = 98° sous 16^{mm}) qu'on réduit ensuite par le sodium, suivant la méthode de MM. Bouveault et Blanc. Il y a alors formation du glycol supposé. Nous avons alors vérifié les identités des produits obtenus par les deux méthodes (solide blanc, cristallisant dans l'éther absolu : fus. = 59°, éb. = 119° sous 21^{mm}).

L'abaissement de température semble favoriser la réduction, comme nous l'ont montré plusieurs essais. En laissant la température s'élever, on obtient 32 pour 100 de glycol en C²; en refroidissant dans la glace, 35 pour 100; en opérant dans un mélange de glace et de sel, 60 pour 100. Ces nombres représentent le rapport du poids du glycol en C² au poids total du mélange des deux glycols.

Nous les avons ensuite étudiés et caractérisés.

Le premier (en C²) a été déshydraté par l'acide sulfurique à 20 pour 100, ce qui donne l'alcool non saturé



(liquide : éb. = 86° sous 21^{mm}), et une petite quantité d'un carbure, sans doute en C³ (liquide : éb. = 119°).

L'alcool a été caractérisé par son éther acétique (liquide : éb. = 97°-98° sous 21^{mm}) et l'uréthane correspondante (solide blanc : fus. = 63°).

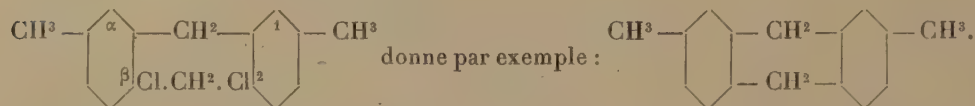
Le second glycol en C⁷ n'a pu être déshydraté, ce qui concorde bien avec la présence dans la molécule d'un groupement CHOH; nous l'avons caractérisé par son éther acétique (liquide : éb. = 116° sous 21^{mm}).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Production simultanée des diméthylantracènes 1.6 et 2.7 dans l'action de CH²Cl², de CHCl³ ou de C²H²Br⁴ sur le toluène en présence de AlCl³.* Note de M. JAMES LAVAUX, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note récente (*Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 135), j'ai annoncé que l'on peut reconnaître, dans 7 des 15 composés décrits jusqu'ici comme

diméthylantracènes, un même produit, que j'ai constaté être, non pas un corps unique, mais un mélange des deux isomères 1.6 et 2.7, dont j'ai établi la constitution. Mais une question vient à l'esprit : quelles peuvent être les causes qui font apparaître si souvent, parmi les diméthylantracènes connus, l'association privilégiée de ces deux isomères, dans sept réactions d'apparence pourtant si différente ? Pour y répondre, j'examinerai successivement chacune d'elles. Ici je m'occuperai des trois premières.

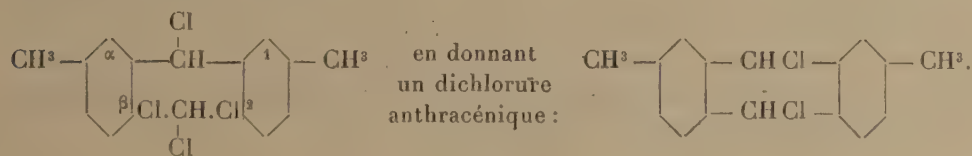
I. *Action de CH_2Cl^2 et de AlCl^3 sur le toluène* (FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. II, p. 265). — La formation privilégiée des isomères 1.6 et 2.7 découle ici de la théorie suivante, que j'ai déjà exposée (*Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 687), et que je reprends rapidement pour mémoire. Il se forme dans une première phase du ditolylméthane. Plusieurs isomères prennent naissance, mais l'étude de ce produit m'a montré que seuls les dérivés symétriques para-para et surtout méta-méta se forment en quantité, avec une trace de dérivé méta-para, trop faible pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte. Ce ditolylméthane $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}_2 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^3$, sous l'influence d'une nouvelle molécule de CH_2Cl^2 , qui se fixe en ortho, c'est-à-dire par α ou β avec 1 ou 2 du schéma suivant, se transforme en dihydrure de diméthylantracène :



Celui-ci, agissant comme réducteur sur une portion de CH_2Cl^2 , perd H^2 et donne enfin le diméthylantracène. En examinant ainsi tous les cas possibles, on voit que l'ortho-ortho ditolylméthane pourrait donner le diméthylantracène 1.8, le para-para fournira le 2.7, et le méta-méta, soit seul, soit mélangé de ses deux isomères, pourra produire les carbures 1.8, 2.7 et 1.6. Les trois sont possibles, mais ils ne sont pas forcés. Or le dérivé 1.8, si toutefois il se forme, ne le fait qu'en très petite quantité. Il reste dans les liqueurs mères, de sorte que ce que l'on isole doit être le mélange des isomères 1.6 et 2.7. Il en est bien ainsi dans la réalité.

II. *Action de CHCl^3 et de AlCl^3 sur le toluène* (ELBS et WITTICH, *Ber. d. ch. G.*, t. XVIII, p. 348). — Elbs et Wittich ont montré qu'en présence de CS_2 surtout, il se forme principalement un diméthylantracène avec du tri- et même du ditolylméthane. J'estime avec les auteurs que la produc-

tion de carbures anthracéniques est due à une réaction tout à fait semblable à la précédente, toluène et CH^2Cl^2 . La théorie en serait, à mon sens, la suivante. C'est, au fond, celle émise par Elbs et Wittich, mais que j'ai complétée et développée, d'après mes recherches personnelles, de façon à montrer la nature des isomères formés. CHCl^3 perd successivement ses atomes de chlore et les remplace par des groupes toyles. On arrive bientôt au corps intermédiaire ditolylchlorométhane $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CHCl} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^3$, comme, dans la réaction I, CH^2Cl^2 avait donné du ditolylméthane. Ce dernier était formé presque exclusivement des isomères symétriques. Admettons momentanément, par raison d'analogie aussi bien que de symétrie, qu'il en soit ici de même du ditolylchlorométhane. C'est d'ailleurs vraisemblable. Celui-ci peut, par la suite, agir de deux façons : 1° remplacer l'atome de chlore qui lui reste par le groupe toyle, d'où formation de tritolylméthane, que AlCl^3 pourra partiellement décomposer, en donnant du ditolylméthane, à la façon connue; 2° il peut réagir sur une deuxième molécule de CHCl^3 , comme précédemment le ditolylméthane sur CH^2Cl^2 , et cela d'après le schéma suivant :



Le dichlorure de diméthylantracène formé perdra Cl^2 , comme, dans la réaction I, le dihydrure perdait H^2 , et l'on obtiendra le diméthylantracène lui-même. D'après Elbs et Wittich, l'action chlorurante se porte sur le toluène, mais je croirais plus encore sur CS^2 , puisque sa présence favorise la formation du diméthylantracène.

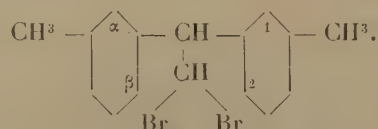
Si l'on reprend les raisonnements indiqués à la réaction précédente, en les appliquant à des ditolylchlorométhanes symétriques et examinant tous les cas possibles de soudure par α ou β avec 1 ou 2 du schéma, on voit la seule possibilité des isomères 1.8, 1.6 et 2.7. Le dérivé 1.8 possible ici comme dans la réaction I ne s'y formera sans doute pas davantage, par raison d'analogie; s'il en est ainsi, le produit principal sera encore le mélange des diméthylantracènes 1.6 et 2.7, fusible à 225° , dont l'oxydation fournit un mélange de quinones fondant vers 160° - 165° . Le corps décrit par Elbs et Wittich fondait à 215° - 216° , sa quinone à 162° . Guidé par les idées théoriques précédentes, qui découlaient de mes recherches sur la réac-

tion I, et par ces chiffres, je pensai tout de suite que le corps décrit devait être mon mélange des isomères 1.6 et 2.7, souillé de quelque impureté qui en abaissait le point de fusion. Celle-ci aurait disparu dans la préparation de la quinone, obtenue pure par conséquent.

J'ai fait le produit et j'ai constaté que certaines portions, souillées de β -méthylantracène, que j'ai retrouvé ici, comme dans les réactions I et III, fondent en effet vers 215° . Le produit mieux purifié, par cristallisation dans le toluène, fond à 225° , et se laisse dédoubler, par la méthode que j'ai décrite, en diméthylantracènes 1.6 et 2.7.

J'ai constaté, à la fin de cette réaction, la formation d'un peu de H^2S . Il provient de l'attaque partielle de CS^2 pur, exempt de soufre, par AlCl^3 , en présence de toluène exempt de thiotolène, à l'ébullition, avec ou sans CHCl^3 . On n'a pas, que je sache, signalé ce fait dans les réactions effectuées par AlCl^3 , en présence de CS^2 .

III. *Action de $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$ et de AlCl^3 sur le toluène* (ANSCHUTZ, *Lieb. An.*, t. CCXXXV, p. 172). — J'ai décrit l'étude que j'ai faite de cette réaction (*Comptes rendus*, t. CXLI, p. 204). Je vais maintenant montrer que la formation privilégiée des isomères 1.6 et 2.7 peut ici encore s'expliquer par un mécanisme simple. Il suffit d'admettre que le départ graduel des atomes de brome doit donner d'abord des produits intermédiaires, en particulier des dibromoditolyléthanes du type suivant :



La raison de symétrie porte à penser que, parmi ces corps, les dérivés où les CH^3 sont symétriques domineront, comme pour les ditolylméthanes de la réaction I. N'envisageons que ceux-là; il en est trois, ortho-ortho, méta-méta, para-para. Pour se transformer en diméthylantracènes, ils devront perdre 2HBr , sous l'influence de AlCl^3 , ce qui amènera la soudure en α ou β , avec 1 ou 2, du résidu CH . De là, en examinant tous les cas, trois isomères possibles seulement, 1.8, 1.6 et 2.7. Ici encore le dérivé 1.8, comme dans les réactions I et II, n'est pas susceptible d'être formé abondamment, ou du moins d'être isolé, puisqu'on recueille seulement le mélange des diméthylantracènes 1.6 et 2.7. Telle doit être, je crois, la genèse de ces carbures.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'essence de Tetranthera polyantha var. citrata* Nees. Note de MM. EUG. CHARABOT et G. LALOUÉ, présentée par M. A. Haller.

Le *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees est un arbre de la famille des Lauracées. On rencontre des essences dans l'écorce, dans les feuilles et dans les fruits. Ces produits ont déjà été l'objet d'un examen sommaire ainsi que nous allons l'indiquer, mais aucune détermination quantitative de leurs constituants n'avait encore été faite et, aussi bien, la nature de ces constituants n'avait, pour la plupart d'entre eux, été indiquée que d'une façon probable mais non certaine. Nous avons eu l'occasion d'examiner des échantillons adressés de l'archipel malais par M. le Dr Carthaus et nous allons faire connaître les principaux résultats que nous avons obtenus.

Essence de l'écorce. — Une portion aldéhydique avait été extraite de cette essence et transformée en dérivé de l'acide naphtocinchoninique. Du point de fusion, compris entre 220° et 225°, de ce dérivé il avait été déduit qu'il s'agissait probablement d'un mélange de citral et de citronnellal (SCHIMMEL, *Bull.*, avril 1905, p. 87).

L'échantillon que nous avons examiné possédait les caractères suivants :

$$\alpha_D(l=100^{\text{mm}}) = + 20^{\circ}30';$$

densité à 15°, 0,8673; coefficient de saponification après acétylation, 252,3; proportion d'alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ correspondant au nombre précédent, 85,5 pour 100 (ce nombre correspond non seulement aux alcools, mais aussi au citronnellal qui s'acétyle quantitativement).

50g d'essence ont été agités avec une solution très étendue de sulfite neutre de sodium et de bicarbonate de sodium en vue de l'extraction du citral. Le poids de la portion non combinée a été de 46g (proportion de *citral*, calculée par différence : 8 pour 100).

Nous avons traité le résidu, en vue de l'extraction du citronnellal, à l'aide du sulfite neutre de sodium et du bicarbonate de sodium en solution peu étendue. Le poids de la portion non combinée a été de 36g (proportion de *citronnellal*, calculée par différence : 20 pour 100). De la solution sulfite nous avons régénéré 2g de produit possédant bien les caractères du *citronnellal*.

Déduction faite du nombre correspondant au citronnellal, le coefficient de saponification, après acétylation, indique la présence d'un principe alcoolique. Aussi bien, le dosage des alcools effectué sur la portion non alcoolique a montré que l'essence primitive contenait 56,5 pour 100 d'alcool exprimé en $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$. Cette essence primitive renfermait 2,4 pour 100 d'éther calculé $\text{CH}_3 - \text{COO C}^{10}\text{H}^{17}$.

L'alcool se combine à l'anhydride phthalique et paraît identique au géraniol.

En résumé, l'essence d'écorce de *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees contient : citral, 8 pour 100; citronnellal, 20 pour 100; un alcool (géraniol?), 56,5 pour 100; des éthers, 2,4 pour 100.

Essence des feuilles. — Le travail antérieur déjà mentionné indique que cette essence semble ne contenir, en fait d'aldéhydes, que du citral dans la proportion de 30 pour 100, et que, dans les portions non aldéhydiques, le cinéol a été identifié à l'aide de sa combinaison avec l'iodol.

Voici les caractères de notre essence : $\alpha_D(l=100^{\text{mm}}) = -12^{\circ}30'$; densité à 15° , 0,9013; coefficient de saponification après acétylation, 104,7.

Traitant 50^g d'essence en vue de l'extraction du citral, nous avons obtenu 47^g de partie non combinée et régénéré 1^g d'aldéhyde.

La proportion des produits alcooliques s'élève à 31,3 pour 100 (cette fraction paraît constituée par du géraniol).

La partie du produit non aldéhydique bouillant entre 165° et 185° (29^g, soit 58 pour 100) contient 36,5 pour 100 de cinéol, identifié par sa combinaison avec l'iodol (point de fusion, 112°). On en déduit que l'essence primitive renfermait 21,2 pour 100 de cinéol.

Donc, l'essence de feuilles de *Tetranthera polyantha* var. *citrata* contient : citral, 6 pour 100; cinéol, 21,2 pour 100; principe alcoolique (géraniol?), 31,3 pour 100.

Essence des fruits. — Elle renferme, d'après MM. Gildemeister et Hoffmann (*Les huiles essentielles*, p. 480), en même temps que des terpènes non déterminés, une fraction importante formée de citral.

Le produit que nous avons étudié possédait les caractères suivants :

$$\alpha_D(l=100^{\text{mm}}) = +12^{\circ}44';$$

densité à 15° , 0,8872; coefficient de saponification après acétylation, 172,5.

L'opération de l'extraction du citral, pratiquée sur 50^g d'essence, nous a fourni 21^g,3 d'aldéhyde (que nous avons identifiée) et 22^g,7 de portion non combinée (citral calculé par différence : 54,6 pour 100).

Le traitement en vue de l'extraction du citronnellal a donné des résultats négatifs en ce qui concerne cette aldéhyde; mais il a conduit à la séparation d'une petite quantité de produit qui a été reconnu identique au citral. La proportion totale de ce principe a été ainsi portée à 64 pour 100.

La portion non aldéhydique, 18^g, contient 53,9 pour 100 d'alcool (probablement du géraniol) et 5,6 pour 100 d'éthers.

Ces résultats montrent que l'essence primitive était ainsi composée : citral, 64 pour 100; un alcool (géraniol?), 19,4 pour 100; éther, 2 pour 100.

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence supposée de diamants microscopiques dans un fond marin et dans un échantillon de terre végétale.* Note de M. J. THOULET.

Il y a quelques mois, je me suis livré à l'analyse d'un fond marin récolté en 1895 par moi-même à bord du *Caudan* dans le golfe de Gascogne (lat. 46°50' N., long. 7°31' W. P., prof. 500^m).

Après avoir analysé mécaniquement ce fond qui était une vase sableuse médiocrement calcaire, je le traitai par l'acide chlorhydrique étendu; le résidu sableux obtenu par lévigation et tamisage fut séparé en deux portions par passage à une liqueur d'iodures de densité 2,8 et chacune des deux parties restantes en deux autres portions, l'une attirable, la seconde non attirable, au moyen d'un électro-aimant actionné par un courant d'une intensité de 2,3 ampères.

La portion lourde non attirable contenait des grains transparents, isotropes, doués d'un indice de réfraction assez élevé, indiqué par leur relief sous le microscope. Plusieurs d'entre eux portaient en outre des traces de cristallisation cubique sous forme de marques ou lamelles en carrés ou en triangles. Incapable de diagnostiquer ce minéral que je n'avais jamais remarqué auparavant, je le laissai momentanément de côté dans le dessein de l'examiner de nouveau. La dimension réelle moyenne de ces grains était d'environ 0^{mm},225 à 0^{mm},600.

L'été dernier, voulant étudier la constitution de sols continentaux, je recueillis un échantillon de terre végétale à la surface du sol, dans un sentier conduisant à Liverdun par la forêt de Haye, sur le plateau découvert qui s'élève au-dessus du faubourg de Maxéville, près de Nancy, non loin de la ferme de Saint-Jacques.

Je traitai cet échantillon selon la méthode d'analyse que j'emploie ordinairement et consistant essentiellement, pour l'obtention des grains minéraux, en un traitement par l'acide chlorhydrique étendu, lévigation, tamisage, passage à la liqueur d'iodures de densité 2,8. Craignant une perte de matière, je n'osai le soumettre à l'électro-aimant qui, à 2,3 ampères, attire même le mica blanc. D'ailleurs la plupart des minéraux lourds attirables sont colorés et facilement reconnaissables.

Cette fois encore, je recueillis un minéral, possédant les caractères de celui précédemment trouvé dans la mer, en grains de 0^{mm},300 à 0^{mm},375.

Dans le but de me procurer une plus grande quantité de ce minéral, je recommandai l'analyse, non pas du même fond marin dont il ne me restait rien, mais d'un fond

assez voisin, également récolté à bord du *Caudan* par lat. $44^{\circ}47' N.$, long. $5^{\circ}7' W.$ P., prof. 2200^m. Je me rendis ensuite sur le plateau de Maxéville et je pris de la terre au même endroit que la première fois. Les deux analyses furent infructueuses : je retrouvai les mêmes minéraux, sauf celui que je recherchais.

Les trois minéraux répondant aux caractères du minéral inconnu sont le grenat, le spinelle et le diamant. Le premier et le second offrent un aspect particulier bien reconnaissable pour quiconque possède quelque habitude d'observer des grains microscopiques. Il ne resterait donc qu'à supposer qu'il s'agit dans cette circonstance de diamant ou boart dont l'origine ne pourrait alors être que cosmique.

S'il en était ainsi, on s'expliquerait l'insuccès de mes secondes analyses. La rencontre du diamant, si le minéral est réellement du diamant, serait alors le résultat d'un heureux hasard. J'ajoute que des grains de boart, appartenant à la collection de l'École des Mines, que j'ai examinés, me paraissent ressembler au minéral inconnu. Mais si le manque de matière (à peine quelques centièmes de milligramme) m'empêche de formuler une affirmation plus nette, comme la découverte encore inconnue du diamant microscopique serait d'un très haut intérêt, je me décide à appeler sur les faits qui viennent d'être exposés l'attention des minéralogistes.

MINÉRALOGIE. — *Contribution à l'étude des roches alcalines du Centre africain.* Note de MM. L. GENTIL et FREYDENBERG, présentée par M. A. Lacroix.

Les importants matériaux rapportés par le chef de la mission saharienne, M. Foureau, étudiés par l'un de nous, ont montré qu'il existe dans le Centre africain une province pétrographique caractérisée par des roches riches en alcalis.

Les documents recueillis par d'autres missions (Destenave, Lenfant, Moll, Chudeau) ont permis de se faire une idée de l'extension de cette province à l'ouest et au sud du Tchad.

La participation de l'un de nous à la relève du Corps d'occupation du Chari-Tchad lui a donné l'occasion de rapporter de nouveaux documents qui, tout en confirmant vers l'ouest les données acquises, mettent en évidence vers l'est l'extension des roches alcalines qui nous occupent ; et il est intéressant de faire remarquer de suite que nous pouvons déjà confirmer l'intérêt tout particulier que présente la constitution minéralogique de la

région située à l'est du Tchad, sur laquelle M. A. Lacroix a, dans sa Note *Sur les microgranites alcalins de Gouré*, appelé l'attention des explorateurs.

Nous rappellerons que la région du Tchad, le Manga, le Kanem, le Baguirmi, le Sokoro et le Bornou offrent une constitution géologique très simple. D'immenses étendues d'alluvions quaternaires, souvent recouvertes en partie de sables d'origine éolienne, laissent, de loin en loin, pointer des pitons rocheux qui peuvent nous éclairer sur la nature du substratum cristallin du Centre africain. La rareté de ces pointements nous a incités à les explorer avec soin tout le long de l'itinéraire.

Nous distinguerons principalement dans cette Note deux régions : celle du Sokoro et celle de Zinder.

Région du Sokoro. — Dans le Sokoro, les pointements rocheux sont plus nombreux que partout ailleurs ; certains d'entre eux, comme à Melfi, atteignent 200^m d'altitude au-dessus du niveau de la plaine. Ces pointements sont formés de *syénites à amphiboles sodiques*.

Ces roches, franchement grenues, sont formées de cristaux d'amphibole, disséminés dans une masse de feldspaths blancs ou rougeâtres avec de rares petits cristaux de quartz.

Le microscope montre : de l'*apatite* en petites baguettes et du *sphène* rares ; de la *magnétite* et du *zircon* assez fréquents, ce dernier parfois en cristaux de grosseur notable ; des *amphiboles sodiques* vertes assez dispersives, tachetées de bleu foncé (passage à la *riebeckite*). Ces minéraux sont accompagnés parfois de *diallage* et de *biotite* ; la *muscovite* est rare.

Les feldspaths qui forment la plus grande partie de la roche sont représentés par l'*orthose*, le *microcline* et l'*anorthose*, parfois faculés d'*albite* ou traversés par des filonnets de ce dernier feldspath. Le *quartz* est rare en cristaux libres ; par contre il forme parfois de fines bordures autour des cristaux d'*orthose*, ou bien il se montre vermiculé ou en grains pœcilitiques dans l'*anorthose* et le *microcline* ; certains pitons présentent des roches plus quartzifères passant à des granites.

Région de Zinder. — Les pointements rocheux qui émergent, soit d'alluvions quaternaires, soit de sédiments crétacés ou tertiaires, comprennent, entre Dan Béda et Gouré, sur un espace de 130^{km} environ, des *granites*, des *microgranites* et des *rhyolites alcalines*, ou encore des *trachytes alcalins* très décomposés.

La composition du granite de Dan Béda se rapproche de celle du granite à *riebeckite* de Zinder, bien que l'amphibole sodique n'en soit pas la même ; il offre des types pegmatoïdes possédant parfois la structure graphique ; ces roches sont accompagnées de granite à deux micas et à *microcline*.

Les rhyolites de Gabana (point situé à 30^{km} à l'ouest de Gouré) sont malheureusement très décomposées, mais un échantillon nous a permis d'y trouver une roche analogue à celle de Hadjar el Khemis avec les mêmes variétés de structure de la pâte microlitique; seuls les phénocristaux d'orthose paraissent faire défaut; quant aux silicates ferrugineux, ils sont complètement décomposés.

Si l'on rapproche de ces granites et de ces rhyolites alcalines les microgranites de Gouré et les trachytes alcalins décomposés de Zinder, on voit que la région comprise entre Dan Bêda, Zinder et Gouré offre toutes les variétés de structures de roches d'un même groupe, et les explorations de l'un de nous lui ont permis d'observer leur superposition entre Gabana et Gouré.

Il nous a paru intéressant, étant donnés les documents actuellement acquis sur la province pétrographique du Tchad, de faire un rapprochement entre les diverses roches qu'on y rencontre, et, à ce point de vue, nous avons prié M. Pisani de faire l'analyse du *granite à riebeckite* de Zinder (a), de la *rhyolite à riebeckite et ægyrine* de Hadjar el Khemis (c) et de la *syénite à amphiboles sodiques* de Melfi (d), dont nous donnons les résultats à comparer avec la composition du microgranite alcalin de Gouré (b).

	(a).	(b).	(c).	(d).
SiO ²	73,55	75,25	71,95	61,60
TiO ²	0,18	0,19	0,42	0,79
Al ² O ³	12,20	11,60	11,95	17,11
Fe ² O ³	2,75	0,78	4,08	3,09
FeO.....	0,26	3,00	0,53	0,54
CaO.....	1,08	0,70	0,42	3,25
MgO.....	0,90	0,39	0,99	1,04
K ² O.....	4,90	4,20	4,79	6,11
Na ² O.....	3,74	3,98	4,51	5,35
Perte au feu..	0,63	»	0,75	0,63
P ² O ⁵	»	» •	»	0,06
Total.....	100,15	100,09	100,39	99,57

Les trois premières de ces analyses montrent la parenté extrême, au point de vue magmatique, des granites de Zinder, des microgranites de Gouré et des rhyolites de Hadjar el Khemis et la grande richesse en alcalis, avec prédominance de la potasse sur la soude. Ces roches doivent donc bien être considérées, ainsi que l'avait pressenti M. A. Lacroix, comme représentant les types de profondeur, de demi-profondeur et de surface d'un seul et même magma *alcalino-granitique*.

Quant à la syénite alcaline de Melfi, elle appartient à un magma différent, *alcalino-syénitique*, mais offrant une parenté déjà grande avec le premier, malgré sa teneur plus faible en silice et sa richesse plus grande en magnésie et en chaux. Ce magma est aussi caractérisé par une grande richesse en alcalis, parmi lesquels domine la potasse.

BOTANIQUE. — *Nouvelles observations sur l'anatomie et les affinités des Malpighiacées de Madagascar*. Note de MM. MARCEL DUBARD et PAUL DOP, présentée par M. Gaston Bonnier.

Dans une précédente Note l'un de nous mettait en évidence certaines affinités des Malpighiacées de Madagascar avec des formes américaines de la même famille (¹); depuis lors, les recherches que nous avons poursuivies sur l'anatomie et la morphologie de ces plantes nous ont permis de mieux comprendre les relations des divers genres de la flore malgache, de rectifier certains points de la classification admise et de préciser les affinités avec les types américains.

Si nous laissons de côté le genre très spécial et très homogène *Tristellaria*, sur lequel nous aurons l'occasion de revenir, les Malpighiacées de Madagascar, décrites ou figurées jusqu'à ce jour, sont rapportées à un petit nombre de genres, de la manière suivante :

Aspidoptéridinées : { *Microsteira*, genre spécial à Madagascar (1 espèce);
 Triaspis, Afrique tropicale et Madagascar (4 espèces).

Sphédamnocarpinées : { *Sphédamnocarpus*, Afrique et Madagascar (1 espèce);
 Acridocarpus, Pacifique, Afrique et Madagascar (4 espèces).

1 genre de place incertaine, *Philgamia*, Madagascar (1 espèce).

L'étude des formes malgaches nous amène à modifier ainsi qu'il suit le

(¹) M. DUBARD, *Sur les affinités des Malpighiacées de Madagascar*, à propos du genre nouveau *Tricomariopsis* (*Comptes rendus*, 9 décembre 1907).

Tableau précédent :

Aspidoptéridinées : { *Microsteira*, 5 espèces, dont une détachée du g. *Acridocarpus*; une autre du g. *Triaspis* et 2 nouvelles;
Triaspis, 2 espèces.

* *Sphédamnocarpinées*. — *Acridocarpus*, 3 espèces.

Banistériinées : { *Banisterioides*, genre nouveau avec une espèce qui est l'ancien *Sphedamnocarpus*;
Tricomariopsis, genre nouveau (1), 1 espèce;
Philgamia, 1 espèce;
Cottisia, 1 espèce.

Nous exposerons dans un Mémoire détaillé les raisons qui nous ont fait modifier ainsi la classification admise; mais nous voulons dès aujourd'hui mettre en évidence les affinités nettement américaines qui ressortent du Tableau précédent, par l'inscription de quatre genres dans le groupe des *Banistériinées*, considéré jusqu'à présent comme exclusivement américain. Ne possédant malheureusement pas les fruits de la plupart de ces plantes, il nous est impossible de placer chaque genre dans la clef des genres de la tribu, d'une manière absolument précise; mais les caractères floraux nous permettent de rapprocher des *Banisteria* les genres *Banisterioides* et *Philgamia*, de considérer les *Tricomariopsis* comme intermédiaires entre les *Banistériées vraies* et les *Tricomariées*, enfin de ranger les *Cottisia* au voisinage des *Janusia* et des *Aspicarpa*.

Ces affinités indéniables avec des genres sud-américains, constatées sur des formes bien spéciales à Madagascar, ne nous autorisent cependant pas à admettre la spontanéité de l'*Echinopteris Lappula* (espèce mexicaine) et du *Galphimia linifolia* (espèce du Texas et de Californie) que Scott-Elliott a récoltés dans la Grande-Ile; la question ne peut être actuellement tranchée.

Quoi qu'il en soit l'ensemble des *Banistériinées* malgaches présente au point de vue anatomique un certain nombre de caractères communs, qui viennent souligner leurs affinités avec les formes américaines.

Le parenchyme foliaire est bifacial avec tendance assez nette à la disposition en palissade de l'assise inférieure du tissu lacuneux; le milieu du limbe est occupé par deux ou trois assises de tissu lacuneux normal. L'appareil aquifère est construit sur le

(1) DUBARD, *loc. cit.*

type décrit par Niedenzu pour l'espèce américaine *Banisteria parviflora*; il comprend des massifs de cellules volumineuses placées sous les deux épidermes et accompagnant les nervures. La nervure principale et le pétiole sont dépourvus d'appareil de soutien; enfin le tissu palissadique renferme des cristaux allongés, qui rappellent les styloïdes des *Peixotoa* américains.

Chez les *Acridocarpus*, le parenchyme est constamment bifacial avec tissu palissadique occupant le tiers ou le quart de l'épaisseur du limbe, suivant les espèces. Le tissu aquifère est constitué par un hypoderme placé sous l'épiderme supérieur et localisé au voisinage des nervures. Le plus souvent, l'arc libéroligneux de la nervure principale et du pétiole est enveloppé sur ses deux faces de fibres sclérifiées.

Chez les *Microsteira*, le parenchyme de la feuille est parfois nettement centrique; mais, dans tous les cas, il y a des palissades du côté inférieur de la feuille; la partie moyenne du limbe est constamment occupée par deux assises de grosses cellules sphériques, formant un tissu aquifère interne. Le pétiole et la nervure principale sont dépourvus d'appareil de soutien.

Enfin, chez les *Triaspis*, le limbe est à peu près centrique; mais, sur les deux faces, le tissu palissadique est peu épais. La majeure partie de l'épaisseur du limbe est formée de six à sept assises de cellules, avec alternance d'une assise à la suivante de gros et petits éléments (tissu lacuneux et tissu aquifère interne). La nervure principale est munie de fibres sur la face convexe de l'arc libéroligneux.

En résumé : 1° Les Malpighiacées de Madagascar présentent des affinités surtout africaines par les genres *Microsteira*, *Triaspis*, *Acridocarpus*; mais un certain nombre de formes constituant quatre genres nouveaux ou peu connus viennent se ranger dans un groupe nettement américain et se rapprochent de divers genres de l'Amérique du Sud.

2° La structure anatomique confirme pleinement les données morphologiques et souligne, en particulier, les affinités américaines; c'est en considérant surtout cette structure que nous avons pu trancher un certain nombre de cas douteux et modifier profondément la classification des espèces malgaches.

EMBRYOGÉNIE. — *Sur la formation de la notocorde chez les larves urodèles des Tuniciers.* Note de M. LOUIS ROULE, présentée par M. Edmond Perrier.

J'ai étudié ce développement sur des larves d'*Ascidia mentula* L. Ce travail a été fait au laboratoire Arago (de Banyuls), où j'ai pu obtenir une quantité suffisante de ces Ascidies, assez rares partout.

La notocorde, chez l'embryon venant d'éclore, s'étend dans la queue entière, dont elle occupe l'axe; son extrémité antérieure pénètre de peu dans le tronc, où elle repose

directement sur la face dorsale de l'extrémité postérieure de l'ébauche branchio-intestinale. Au-dessus d'elle, et sur toute sa longueur, se place le neuraxe; au-dessous se dispose une file de cellules, parfois discontinue, répondant au cordon endodermique des auteurs; sur ses deux faces se rangent les éléments musculaires, dont le nombre à chaque niveau, sur les coupes transversales, est de six, trois d'un côté, trois de l'autre. La notocorde elle-même se compose d'une seule série de cellules vacuolaires. Sa structure et ses connexions s'accordent donc avec le type habituel.

Dans une phase quelque peu moins avancée, et antérieure à l'éclosion, cette structure et ces connexions se montrent déjà; seulement, le cordon endodermique est continu. Ce cordon constitue, sous la notocorde, une rangée de cellules qui accompagne exactement cette dernière, dans la queue entière. Cette disposition s'accroît encore mieux dans une autre phase plus précoce. L'ébauche de la queue est alors plus courte que l'ébauche du tronc; les éléments notocordaux, nullement vacuolisés, sont plus petits; les cellules du cordon endodermique sont relativement plus fortes que par la suite. La queue contient ainsi, suivant son plan médio-vertical, et sous le rudiment neuraxile, deux bandelettes cellulaires, parallèles et juxtaposées, peu dissemblables, également continues et contiguës, l'une qui sera la notocorde, l'autre qui équivaut au cordon endodermique. Sur les côtés de ce plan médian se placent les myoblastes, qui, à cette époque, ne diffèrent des éléments du cordon que par leurs dimensions un peu plus fortes et par leur forme en hexagone allongé.

Si l'on va progressivement, phase par phase, jusqu'aux moments qui suivent la gastrulation, on voit ces deux bandelettes, devenues plus courtes de beaucoup, s'unir également à l'extrémité postérieure de l'ébauche branchio-intestinale, et se séparer quelque peu dans le plan médio-vertical de manière à laisser entre elles un faible interstice. Ce dernier, surtout appréciable en avant, s'élargit quelque peu et s'unit à la cavité entérique. En outre, les rudiments des myoblastes, toujours latéraux et symétriques, composent deux groupes cellulaires, où l'on discerne une fente étroite, qui se joint aussi à la cavité de l'archenteron. Ces deux groupes ont ainsi, comme Ed. Van Beneden et Julin l'ont démontré dans leurs recherches classiques, une valeur entérocaélienne.

Je fais cette description en remontant la suite normale des phases, afin de l'appuyer sur des connexions nettement affirmées dans l'organisme des larves urodèles. J'aboutis à ce résultat que, après la gastrulation, l'ébauche entérique produit, dans sa partie postérieure (ou inférieure, suivant les deux orientations choisies d'habitude), trois diverticules entérocaéliens, l'un impair et médian, les deux autres latéraux. Ceux-ci engendrent la musculature. Le premier donne la notocorde par sa face dorsale et ses côtés, le cordon endodermique par sa face ventrale. La notocorde des Tuniciers se doit donc considérer comme une production latéro-dorsale d'un diverticule entérocaélien impair, dont le cordon endodermique représente la part ventrale. Ce dernier, par conséquent, ne saurait s'homologuer avec un intestin rudimentaire, ainsi qu'on le fait ordinairement. Même en admettant que ce

diverticule impair eût une telle signification d'ébauche intestinale réduite, on ne pourrait accorder à l'une de ses parties la valeur qu'il est seul à tenir en son entier. De son côté, la notocorde, prise à son extrême début, ne s'offre point comme organe spécialisé, mais seulement comme paroi partielle d'un appareil qui, à tout considérer, possède l'aspect et l'allure d'un cæcum médian de l'intestin primitif.

ANATOMIE. — *Mécanisme des variations de la taille et de quelques déviations pathologiques expliquées par les insertions véritables du grand surtout ligamenteux antérieur.* Note de M. R. ROBINSON, présentée par M. Lanne-longue.

En 1725, l'abbé de Fontenu, de l'Académie royale des belles-lettres, présentait une Note à l'Académie des Sciences « sur les accroissements et décroissements alternatifs du corps humain ». Déjà, en Angleterre, quelques savants s'étaient occupés de cette question intéressante; mais les recherches de Fontenu l'ont éclairée d'un nouveau jour, grâce aux longues et patientes recherches de cet érudit expérimentateur. Depuis, d'autres auteurs ont repris l'étude du même problème, entre autres Henle, Hyrtl, Merkel, et ils ont confirmé les conclusions de Fontenu, dont voici quelques-unes :

- 1° La taille diminue pendant la veille, grandit dans le sommeil;
- 2° L'accroissement et le décroissement ont des termes égaux à peu près fixes;
- 3° Le mécanisme en est l'affaissement des vertèbres, etc.

C'est ce mécanisme que je me propose d'étudier dans cette Note. La colonne vertébrale est un arc à plusieurs courbures, constitué par les vertèbres, corps rigides, et par les disques intervertébraux d'une consistance demi-solide et sujets à des variations de forme et d'épaisseur. En conséquence, le tassement de la colonne à la suite de la station verticale, et surtout du port de fardeaux, est le résultat de l'aplatissement des disques, cartilages intervertébraux. Ce fait est accepté par tout le monde, mais le mécanisme intime du phénomène reste inexpliqué.

On lit dans le plus moderne des Traités d'Anatomie le passage suivant : « Le ligament (vertébral antérieur commun) nivelle la face antérieure de la colonne vertébrale, sillonnée transversalement par les gouttières des corps vertébraux alternant avec les saillies des ménisques. Si l'on décolle le ligament par traction, ce qui est possible, on arrache en même temps le périoste des corps vertébraux intimement confondu avec le ligament : on constate que l'adhérence, très forte au niveau des vertèbres, est faible

sur les disques, contrairement à ce qu'a dit Cruveilhier. » (POIRIER, *Traité d'Anatomie*, t. I, p. 797.)

C'est une erreur de croire que le ligament vertébral commun antérieur s'insère directement sur la gouttière du corps vertébral; il ne s'y attache que très lâchement et par l'intermédiaire d'un tissu cellulaire assez abondant qui sépare le ligament de l'os. Le fait a été vu et représenté dans une figure de Cruveilhier empruntée à Henle. Il ne pouvait pas en être autrement en présence de ces gros trous de la face antérieure du corps vertébral qui donnent passage aux vaisseaux importants et surtout aux grosses veines du rachis. Ces derniers seraient comprimés dans les mouvements de l'arc rachidien, à défaut de ce coussinet remplissant l'espace ostéoligamenteux.

Quant à l'insertion du même ligament au niveau du ménisque, je suis d'accord avec Poirier et je trouve que l'attache est également très faible. Le ligament vertébral commun antérieur ne s'attache qu'aux bords supérieur et inférieur du corps vertébral. Cette insertion est très forte et s'accroît par l'envoi des fibres de Scharpey dans l'os. Voilà le résultat de mes dissections et qui pourra peut-être donner une solution à la question des variations de la taille et de quelques déformations pathologiques.

En effet, dans le cas de tassement vertébral à la suite d'une station debout, d'une marche prolongée, ainsi que les recrues récalcitrantes le font quelquefois, du port d'une charge, etc., le disque intervertébral, bridé en arrière par le ligament vertébral commun postérieur qui s'y attache intimement, est forcé de faire hernie en avant où manque une insertion solide du ligament correspondant, par la chasse de la substance gélatineuse centrale en avant, ainsi que Monro l'avait prévu.

La pièce osseuse que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie montre que, dans un mouvement de flexion, les corps vertébraux se rapprochent en avant, tandis qu'ils s'éloignent en arrière. En réalité, cet exemple prouve que, dans le tassement de la colonne, il n'y a que la partie antérieure qui est comprimée, par suite du manque d'adhérence ligamenteuse. La partie postérieure reste à peu près normale.

Ces considérations anatomiques sont susceptibles, à mon sens, d'expliquer le mécanisme de la variation de la taille dans la même journée, aussi bien que pour comprendre comment, dans quelques états pathologiques, on constate toujours la même déviation. Il suffit d'examiner à ce but la courbure dans le mal de Pott, telle qu'on le voit dans les belles pièces de notre maître M. Lannelongue exposées au Musée Dupuytren. Dès que la lésion tuberculeuse est constituée et que la fonte est réalisée, les deux fragments antérieurs s'effondrent par le tassement, n'étant pas soutenus sur toute la

hauteur du corps vertébral, tandis que la portion postérieure des mêmes os fait une saillie en arrière, suite de l'affaissement de la partie antérieure.

Les mêmes faits anatomiques nous permettront d'interpréter aisément la courbure de la colonne des vieillards qui se fait toujours en cyphose, à défaut d'une complication pathologique.

Ligament apical ou épi-épineux. — J'ai l'honneur de présenter à l'Académie une autre pièce osseuse qui démontre la réelle existence d'un ligament *apical ou épi-épineux*, indépendant du ligament sus-épineux, qui n'est que le raphé formé par les muscles dorso-lombaires, et du ligament interépineux décrits par les classiques. L'ossification de ce ligament permet de constater son existence et ses caractères et de juger peut-être son rôle physiologique, qui semble être celui d'un ligament *articulaire* entre les deux épines sus- et sous-jacentes, à l'encontre du ligament sus-épineux, qui est plutôt comparable aux ligaments communs dont je viens de dire un mot. Grâce à ce ligament, les épines pourront exécuter, outre les mouvements communs, des mouvements localisés indépendants.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur l'épreuve statistique de la loi de Mendel.*

Note de M. ANGEL GALLARDO, présentée par M. Alfred Giard.

Depuis sa redécouverte, en 1900, la loi de Mendel a été très attaquée par l'école biométrique de Pearson, qui croit, au contraire, à la fusion normale des caractères et à la loi d'hérédité ancestrale.

L'abîme creusé par l'école biométrique entre la loi de Mendel et la loi d'hérédité ancestrale est en partie comblé dans une Note publiée en 1904, par Pearson (¹), où il développe une théorie générale de l'hérédité alternative, basée sur l'hypothèse des gamètes pures, en supposant un nombre n de paires allélomorphes et le croisement au hasard des hybrides également fertiles.

Il résulte de cet article que l'hypothèse des gamètes pures et la loi de ségrégation qui en découle, ne sont pas en contradiction avec les lignes générales de la loi d'hérédité ancestrale, mais qu'il y a des divergences numé-

(¹) *On a generalised theory of alternative inheritance, with special reference to Mendel's laws (Proc. R. Soc., t. LXXII, p. 505-509).*

riques entre les résultats statistiques et théoriques, *ce qui paraît empêcher définitivement son acceptation comme théorie générale de l'hérédité.*

Pearson demande comme pierre de touche, pour toute théorie de l'hérédité, qu'elle donne des valeurs numériques d'accord avec celles qu'il trouve par la statistique des grandes populations animales ou végétales.

Cette exigence n'est pas fondée, parce qu'il suffit que la fertilité et la vitalité des divers croisements ne soient pas les mêmes pour altérer la composition des populations sans avoir le droit d'invoquer ces différences contre la loi théorique.

La loi de Mendel a été trouvée et prouvée par des expériences soignées, mais elle peut très bien n'être pas d'accord avec les statistiques des populations adultes qui ont toutes subi une forte sélection, à cause de la différente mortalité de chaque groupe.

La loi d'hérédité ancestrale n'est qu'une constatation empirique *a posteriori* des corrélations entre les survivants des générations successives, tandis que la loi de Mendel permet de prédire, avec quelque approximation, le résultat de croisements déterminés.

Le manque d'accord entre les prévisions théoriques et le résultat statistique de populations adultes, formées hors des conditions de l'expérience, ne prouve rien contre la loi.

Si un physicien se propose d'étudier la chute libre, dans l'air, de plumes, de morceaux de papier, de liège, de plomb, etc., il ne trouvera pas le mouvement uniformément accéléré prédit par la loi de la chute des corps dans le vide. Doit-on déclarer fausse cette loi et la remplacer par une loi empirique de la chute des corps, donnée par les valeurs moyennes des observations?

Or si la loi d'hérédité ancestrale trouve des corrélations décroissantes d'après une certaine série géométrique, formée par les moyennes statistiques tirées de populations adultes sélectionnées, peut-on exiger que la loi de Mendel, vraie expérimentalement, donne cette même série, pour l'accepter?

ENTOMOLOGIE. — *Sur la reproduction et les variations du développement dans la Glossina palpalis Desv.* Note de M. E. ROUBAUD, présentée par M. Bouvier.

M. le D^r Stuhlmann a récemment publié un fort beau travail sur la repro-

duction et le développement de la *Glossina fusca*; néanmoins, on ne trouvera sans doute pas sans intérêt les observations analogues que j'ai faites presque simultanément à Brazzaville sur la *Glossina palpalis* Desv., qui propage, comme on sait, le Trypanosome de la maladie du sommeil.

Ayant constaté que la mouche supporte mal les cages, j'ai entrepris de l'élever individuellement dans des tubes de verre dont l'orifice était fermé par des bandes de mousseline. La méthode donne de bons résultats, pourvu qu'on permette aux Glossines de se gorger de sang dès qu'elles en éprouvent le besoin, c'est à dire toutes les 48 heures.

I. *Reproduction*. — Comme ses congénères, la *Glossina palpalis* est « larvipare ». Il faut compter 3 semaines au moins pour voir se produire la première ponte; cette longue période est liée sans doute aux modifications qui se produisent dans les glandes utérines pour qu'elles deviennent aptes à sécréter en abondance le liquide alimentaire de la jeune larve. Une fois la première ponte opérée, les autres se suivent sans accouplement, et d'une façon remarquablement régulière, tous les 9 ou 10 jours. La jeune larve sortant de l'œuf aussitôt après l'issue de la larve adulte qui l'a précédée dans l'utérus, et cette dernière se transformant en pupe fort peu de temps après la ponte, on peut conclure que la durée de la vie larvaire est de 9 ou 10 jours dans la *Glossina palpalis*.

Une femelle fit sa première ponte le 17 octobre et la huitième le 23 décembre, après quoi elle périt de mort naturelle, ayant un œuf qui venait de parvenir dans l'utérus. Une autre donna sa première larve le 19 octobre et mourut naturellement le 4 décembre après avoir produit la sixième; une septième se trouvait en voie de développement dans l'utérus, mais le reste de l'ovaire était vide.

On peut donc penser que la moyenne de vie des femelles dans la nature atteint environ 3 mois, et qu'une série de huit à dix pontes représente la fécondité de l'insecte.

II. *Nymphose*. — Les larves ont les mêmes dimensions que celles de la *Glossina morsitans* (6^{mm}, 5-7^{mm} sur 3^{mm}). Sitôt nées, elles s'enfoncent dans le sable ou l'humus mis à leur portée et, à défaut de ces milieux, cherchent à se dissimuler dans les crevasses ou dans les trous; il est donc probable qu'à l'état libre elles doivent se nymphoser aussi souvent sous les écorces et dans les trous d'arbres que dans le sol. Pour s'insinuer dans leur gîte, elles déforment curieusement leur corps et gonflent de sang leur région cépha-

lique qui joue le rôle de béliet. Elles recherchent les endroits secs et ne semblent pas s'y enfoncer à plus de 5^{cm} ou 6^{cm}; dès qu'elles ont trouvé un endroit favorable, elles s'immobilisent, se condensent et, en moins de 45 minutes, se transforment en un tonnelet ou pupe, qui devient complètement noir après 4 ou 5 heures. Longueur de la pupe 6^{mm}, 5-6 $\frac{2}{3}$ ^{mm}; largeur 3 $\frac{1}{7}$ ^{mm}; poids 0^g, 025-0^g, 028.

III. *Perturbations dans la ponte.* — Il peut arriver que le fonctionnement de l'appareil reproducteur soit troublé par deux sortes d'accidents : l'avortement et la nymphose intra-utérine. L'avortement n'est pas rare en cage, où la femelle se heurte aux parois de sa prison, mais il n'a pas de suite fâcheuse pour la mère. Il n'en est pas de même dans la nymphose prématurée; avec ses téguments rigides, la pupe ne peut pas être évacuée par l'orifice génital trop étroit, ce qui fait périr la mère et, sans doute aussi, toujours son produit.

IV. *Durée de la vie nymphale, ses variations sous l'influence de divers facteurs.* — Dans mes expériences, la durée de la vie nymphale s'est montrée de 33 jours en moyenne (minimum 32, maximum 35); elle s'est maintenue constante quand j'ai cherché, par diverses influences, à la modifier expérimentalement. Dans ces expériences, les *pupes témoins* ont été gardées à une température constante de 25° C., qui est celle du milieu normal où elles doivent vivre; elles ont toutes éclos en 32-33 jours.

1° Deux pupes sont soumises, 4 heures par jour, l'une pendant 34 jours, l'autre pendant 19 jours, à un refroidissement de 12°; la première éclôt au bout de 35 jours, la deuxième après 34; mais il y a eu des arrêts de développement, car les deux mouches sont incapables de se nourrir et de voler. Huit jours après sa formation, une pupe est immergée chaque jour 20 minutes dans de l'eau à 0°; après une nymphose de 33 jours, elle donne un adulte parfait.

Ainsi, le *froid* ne paraît pas radicalement nuisible à la vie des pupes lorsqu'il n'agit que d'une façon discontinue.

2° *L'humidité prolongée* (15 jours dans la terre très humide, ou 6-12 jours d'immersion dans l'eau) fait périr la nymphose. On peut donc concevoir que des pupes déposées dans la terre au bord immédiat d'un cours d'eau soumis à des crues rapides n'éclorent pas.

3° Une pupe est soumise 6 jours, en chaleur humide, à une température de 30°-35°, une autre pendant 4 jours, une troisième pendant 15 jours mais non pendant la nuit;

dans tous les cas, mort de la pupe. De même périt une pupe du 4 décembre exposée 4 heures à l'action du soleil, le 30 et le 31 décembre, sous 0^m,05 de terre sèche où la température se maintient à 38° (45° pendant une demi-heure).

Ainsi la *chaleur* paraît infiniment plus néfaste aux pupes que le froid. En fait les pupes ne s'accommodent que d'une température de 25°, qui est celle du sol dans leur milieu normal de développement; et par là s'explique la localisation absolument exclusive de la mouche sous les fourrés épais du bord des cours d'eau, c'est-à-dire en des lieux où se trouve maintenue la fraîche température nécessaire à la pupe.

Dès lors, on est maintenant armé pour la lutte contre l'agent de transmission de la maladie du sommeil. Puisque les pupes périssent après quelques heures d'exposition au soleil, le *débroussaillage* des gîtes à Glossines s'impose, de même que l'incendie des herbes et des lianes basses. En attendant la pratique raisonnée de cette méthode, il importe de l'introduire d'abord autour des lieux habités par les Européens; il importe aussi de sauvegarder les régions où le fléau ne sévit pas encore en la pratiquant sur certains points des routes de caravanes, aux lieux de campement, aux passages des cours d'eau, bref en tous les lieux où les mouches guettent l'arrivée des voyageurs pour se gorger de leur sang (1).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la fixation du zinc par le Sterigmatocystis nigra* V. Tgh. Note de M. M. JAVILLIER, présentée par M. E. Roux.

J'ai montré dans une précédente Note (2) que le zinc exerce une influence favorable sur la végétation du *Sterigmatocystis* à des doses extrêmement petites, bien plus petites que ne le pensait Raulin, puisque, dans les conditions expérimentales indiquées, $\frac{1}{50000000}$ de zinc dans le milieu de culture possède une action favorisante manifeste. J'ai également montré que cette moisissure atteint son maximum de poids avec des doses de zinc allant de $\frac{1}{100000000}$ à $\frac{1}{25000}$, et reste au-dessous de ce maximum pour des doses supérieures à celle-ci.

Il convient maintenant de se demander si la Mucédinée fixe le zinc, car, bien que le fait soit *a priori* très vraisemblable, la démonstration expéri-

(1) Mission de la maladie du sommeil.

(2) *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 1212.

mentale n'en a jamais été donnée, et, en cas d'affirmative, dans quelle mesure elle le fixe.

J'ai systématiquement recherché et dosé le zinc (par la méthode au zincate) dans des mycéliums d'*Aspergillus* cultivés sur des milieux d'une richesse variable en zinc. Les cultures étaient arrêtées au quatrième jour; les mycéliums étaient soigneusement lavés et pressés à la main. Je consigne dans le Tableau ci-dessous quelques résultats expérimentaux :

Poids secs des mycéliums.	Zn introduit dans 250cm ³ de milieu.	Dilution du Zn dans le milieu.	Zn retrouvé dans les mycéliums.	Proportion de Zn fixée pour 100.
4,40.....	0,0005	$\frac{1}{500000}$	0,0005	100
4,47.....	0,001	$\frac{1}{280000}$	0,001 (1)	100
4,27.....	0,003	$\frac{1}{83333}$	0,0022	73,3
4,52.....	0,005	$\frac{1}{50000}$	0,0037	74
4,30.....	0,008	$\frac{1}{31250}$	0,0037	46,2
4,32.....	0,010	$\frac{1}{25000}$	0,0039	39
3,95.....	0,025	$\frac{1}{10000}$	0,0045	18
3,74.....	0,050	$\frac{1}{5000}$	0,0056	11,2

L'examen de ces chiffres entraîne les remarques suivantes :

1° Le *Sterigmatocystis* fixe tout le zinc de son milieu de culture lorsque la quantité du métal est égale ou inférieure à 1mg pour 250cm³ de milieu (dilution $\frac{1}{250000}$ et au delà).

2° Le *Sterigmatocystis* fixe une partie seulement du zinc de son milieu de culture lorsque la dilution du métal est au-dessous du $\frac{1}{250000}$. Dans un mycélium ayant vécu en présence de 10mg de Zn, je n'ai retrouvé que 3mg,9 de métal, la différence, soit 6mg,1, était abandonnée dans le milieu où l'analyse m'a permis de la retrouver intégralement.

3° La valeur du rapport entre le poids du Zn fixé et le poids du Zn fourni à la Mucedinée va décroissant rapidement. Les chiffres de la dernière colonne donnent les rapports calculés pour 100.

4° La quantité maxima du zinc que la moisissure puisse fixer, sans être atteinte dans sa vitalité, est voisine de 4mg et un peu inférieure à ce chiffre (de 3mg,7 à 3mg,9). Le *Sterigmatocystis* est susceptible de fixer sans dommage une quantité de Zn égale au plus à $\frac{1}{1100}$ de son poids.

Si l'on groupe les faits analysés dans la précédente Note et dans celle-ci, on voit que quatre cas se présentent dans l'action exercée par le zinc sur l'*Aspergillus* ;

(1) Trouvé en réalité : 0,0012; la marge d'erreur expérimentale me permet d'inscrire ici 0,001.

Dans le premier, correspondant à des doses extrêmement petites, ne dépassant pas le $\frac{1}{10000000}$, la Mucédinée acquiert un poids progressivement croissant jusqu'à atteindre son poids maximum pour une dose de $\frac{1}{10000000}$. Ces doses minuscules sont *nécessaires* au développement de la plante. Je ne puis d'ailleurs pas dire s'il existe une dose minima au-dessous de laquelle la plante ne pousserait pas du tout, l'absence absolue du Zn étant pratiquement et même théoriquement irréalisable.

De plus, je n'ai, pour l'instant, apprécié l'influence du zinc que d'une façon globale, en déterminant l'augmentation du poids de la Mucédinée sans chercher quelle fonction est particulièrement conditionnée par lui.

Le deuxième cas se réalise en présence de doses allant du $\frac{1}{10000000}$ au $\frac{1}{2500000}$, doses utiles sans doute, puisque la Mucédinée fixe la totalité du zinc qui lui est offert, supérieures pourtant à la dose strictement nécessaire pour que le mycélium atteigne son poids maximum.

Dans le troisième cas, les doses de zinc s'étageant du $\frac{1}{2500000}$ au $\frac{1}{250000}$, l'*Aspergillus* végète normalement, mais ne fixe plus qu'une fraction du zinc; c'est un cas intermédiaire, dans lequel il y a un excès de zinc par rapport aux doses utiles, mais où cet excès n'est pas encore toxique.

Le quatrième cas commence avec les doses supérieures au $\frac{1}{250000}$, en présence desquelles la Mucédinée faiblit et n'atteint plus son poids normal.

Cette étude permet donc de préciser l'extrême petitesse des *doses nécessaires*, de déterminer les *doses utiles*, l'*excès indifférent* et la *dose toxique* d'un de ces éléments, rares chez les plantes, dont le rôle physiologique est encore incomplètement soupçonné. A ces éléments, M. G. Bertrand réserve avec raison le nom d'*éléments catalytiques* par opposition aux éléments fondamentaux, dits *éléments plastiques*.

L'*Aspergillus niger* se prête bien aux déterminations expérimentales, mais les résultats qu'il fournit, loin d'avoir un caractère particulier, se présentent avec un degré de généralité que j'aurai l'occasion de préciser.

PHYSIOLOGIE THÉRAPEUTIQUE. — *L'action purgative de la phénolphthaléine et de la disodoquinone phénolphthaléinique*. Note de M. C. FLEIG, présentée par M. A. Gautier.

Nous avons étudié en détail l'action physiologique et thérapeutique de la phénolphthaléine et d'un de ses sels que nous avons préparé et désigné sous le nom de *disodoquinone phénolphthaléinique*. Cette Note a pour but de donner

le résumé des résultats intéressant l'action purgative de ces deux substances et le mécanisme de cette action.

La phénolphtaléine produit, chez l'homme, des effets laxatifs et purgatifs très marqués, sans coliques ni action irritante sur les muqueuses digestives, et où le caractère liquide des selles est à souligner. Il en est de même avec la disodoquinone phénolphtaléinique, dérivé soluble, qui agit déjà à dose plus faible que la phtaléine, possède à dose égale une action plus intense et est plus remarquable encore.

Les limites toxiques sont extrêmement éloignées des limites thérapeutiques. Chez les animaux, les mêmes effets sont difficiles à produire et ne s'obtiennent qu'avec des doses beaucoup plus élevées que chez l'homme.

D'après Zoltan de Vamossy, la phénolphtaléine agirait par suite de sa transformation dans l'intestin en chromosel soluble, dont le pouvoir de diffusion extrêmement faible (d'après des expériences *in vitro*) aurait pour conséquence la production dans la cavité intestinale d'une très forte pression osmotique et l'attraction de grandes masses de liquide. Chez l'animal, le manque d'action purgative s'expliquerait par une absence de transformation de la phtaléine en chromosel. Cette théorie ne nous paraît pas admissible, car nous avons vérifié que ce sel, même chez l'homme, ne se forme pas au contact des liquides intestinaux. Elle serait plus acceptable si l'on accordait, après vérification, le faible pouvoir de diffusion à la phtaléine elle-même, partiellement soluble à la faveur du suc intestinal.

La théorie de A. Martinet, ramenant l'action purgative de la phtaléine à une action de l'acide oxalique qui proviendrait de l'oxydation du noyau phtalique de la phtaléine dédoublée dans l'intestin est inacceptable : nos recherches ont montré que *la phtaléine ne se scinde pas dans le tube digestif en ses composants, phénol et acide phtalique*; il n'est d'ailleurs nullement prouvé que l'acide phtalique soit oxydé dans l'organisme en quantité notable (*Pribram*), non plus que dans l'intestin.

Dans l'étude du mécanisme de l'action purgative de la phtaléine, nous avons recherché d'une part une action sur la musculature intestinale, d'autre part sur les sécrétions. Pour élucider le premier point, nous nous sommes servi de fragments d'intestin plongés comparativement dans des solutions nutritives appropriées (liqueur d'Hédon et Fleig) et dans les mêmes solutions additionnées de phtaléine ⁽¹⁾ : or la phtaléine a toujours manifesté dans ces conditions un effet inhibiteur sur les mouvements de l'intestin ⁽²⁾. Par la méthode des circulations artificielles dans des anses

⁽¹⁾ Saturées de phtaléine en poudre ou additionnées de phtaléine en solution dans du sérum sanguin.

⁽²⁾ L'expérience a été faite aussi une fois sur un fragment d'intestin grêle excisé chez l'homme au cours d'une opération.

isolées ou par l'examen sur l'animal entier, nous avons aussi observé le même résultat négatif, ce qui est bien en rapport avec l'absence de coliques précédemment signalée.

Pour mettre en évidence une action excito-sécrétoire, nous avons examiné, chez le chien et le lapin, l'action des injections intra-duodénales et intra-veineuses ⁽¹⁾ de phtaléine, après établissement de fistules biliaire, pancréatique et intestinales. Chez le lapin, ces injections n'ont eu aucun effet. Chez le chien, quoique de façon inconstante, nous avons pu observer, à la suite de l'injection intra-veineuse, une *faible augmentation des sécrétions biliaire, pancréatique et intestinales*. L'injection intra-duodénale n'a augmenté que rarement la sécrétion intestinale et n'a eu aucun effet sur le pancréas ou le foie. La conclusion applicable à l'homme, chez qui l'action exonérante est bien plus active que chez l'animal, c'est que chez lui la phtaléine doit agir par *excitation des sécrétions du foie, du pancréas et surtout de l'intestin* ⁽²⁾. D'après certaines expériences, l'action intestinale nous paraît être *surtout directe*, mais partiellement aussi réflexe. Nous avons obtenu une fois chez l'homme l'effet purgatif à la suite de l'injection sous-cutanée.

Bien que la phtaléine soit un type très net de *purgatif excito-sécrétoire*, les mouvements péristaltiques de l'intestin arrivent cependant à être renforcés, mais consécutivement à l'action mécanique produite par la grande masse de liquide sécrété : il s'agit là d'une action *secondaire*, et non causale.

La même série de recherches répétée avec la disodoquinone phénolphtaléinique nous a montré que le mode d'action de cette substance est le même que celui de la phtaléine.

Le mode d'administration habituel sous lequel nous avons utilisé cette dernière substance chez l'homme a été sous forme de cachets, mais le produit est plus actif encore si on l'enrobe en capsules glutinisées ou kératinisées; nous donnons, dans notre Mémoire complet, l'explication de ce détail.

Il est à remarquer que cet agent thérapeutique n'entraîne l'accoutumance que très rarement et dans de très faibles limites; il ne paraît avoir aucune action nocive sur le rein malade.

(1) Phtaléine en suspension fine dans l'eau, en solution dans du sérum sanguin, en solution alcoolique ou en suspension hydro-alcoolique.

(2) M. Brissemoret a *rapproché* l'action de la phtaléine de celle de la *résorufine* et de certaines *imines quinoniques*, qui purgeraient par action *excito-sécrétoire* sur l'intestin.

Un fait important, susceptible d'un grand intérêt pratique, réside dans l'action purgative qu'on peut obtenir avec la disodoquinone phénolphtaléinique en injection sous-cutanée. Le résultat ainsi obtenu est moins brusque qu'à la suite de l'ingestion stomacale et les selles sont facilement régularisées pendant plusieurs jours consécutifs.

Nous ne saurions trop insister, en terminant, sur l'hypersécrétion intense provoquée par cette substance, qui en fait un véritable agent de diurèse intestinale, provoquant une saignée séreuse, éliminatrice des produits toxiques d'origine tissulaire proprement dite et d'origine gastro-intestinale.

PATHOLOGIE. — *Sur la fréquence des ulcérations intestinales dans le cours de la grippe.* Note de M. GABRIEL ARTHAUD, présentée par M. Lannelongue.

Dans le cours de ces dernières années, nous avons été conduit à étudier à nouveau quelques symptômes fondamentaux de la grippe et, en particulier, ses manifestations gastro-intestinales qui, en raison de leur moindre violence, ont été un peu négligées par les auteurs.

Sans entrer dans la discussion du point de pathogénie que nous avons soulevé il y a 6 ans en signalant les analogies et les parentés morbides de la grippe avec la suette, la rubéole, la méningite cérébro-spinale, la stomatite aphteuse et enfin la fièvre aphteuse des animaux, il est important de mettre en évidence les lésions fondamentales de la grippe du côté du tube digestif et de la cavité buccale, pour compléter l'étude anatomo-pathologique de cette affection, étude si incomplète et si restreinte.

Depuis le début de l'épidémie actuelle, nous avons, dans des travaux antérieurs, rappelé la fréquence des aphtes buccaux, l'existence constante d'un pointillé lingual et d'un liséré gingival caractéristique se montrant vers le quatrième ou cinquième jour pour disparaître vers le quinzième avec desquamation de la cavité buccale. A ces symptômes buccaux se joignent avec une fréquence très grande des désordres intestinaux non moins importants, que les selles noires et fétides coexistantes permettent de soupçonner, mais qu'il est possible de mieux caractériser par une analyse plus détaillée et des signes plus précis, auxquels nous consacrons cette Note.

Dès le rash éruptif qui, à un degré quelconque, ne manque jamais le troisième jour, même dans les cas les plus bénins, et se caractérise tout au moins par de la congestion très apparente de la face et des oreilles, il est de

règle d'observer, du côté de l'abdomen, quelques désordres légers : de la constipation, quelquefois de la diarrhée, mais toujours un peu de météorisme.

Indolore dans bien des cas, et accompagné simplement d'un peu de sensibilité diffuse de l'abdomen, ce météorisme s'accompagne au contraire quelquefois, vers le cinquième jour, de douleurs vives pouvant simuler des crises hépatiques ou néphrétiques, ou des crises appendiculaires; cependant on est obligé de noter l'absence de désordres fonctionnels du côté du rein ou du foie et le défaut de gonflement de ces organes ou de l'appendice.

En examinant le malade avec attention, on remarque que l'exploration digitale de la paroi abdominale révèle un point particulièrement douloureux à la pression, soit du côté de l'estomac, soit du côté du gros intestin, ou plus rarement de l'intestin grêle. Ce point douloureux à la pression est très limité et présente un maximum très net. Si l'on suit l'évolution ultérieure de cet accident, on constate la disparition rapide de la douleur spontanée qui est assez courte et remplacée par une gêne contusive; mais il y a persistance de la douleur provoquée par la pression et il devient possible, au bout de 1 ou 2 jours, de délimiter soit à la palpation, soit à la percussion, une zone de submatité et d'empâtement léger.

Cette remarque, facile à faire quand on explore ou qu'on percute la région avec quelque délicatesse, éveille évidemment l'idée d'ulcération gastro-intestinale.

Les symptômes généraux confirment, d'ailleurs, souvent l'exploration physique, car la douleur spontanée offre les caractères de la douleur en broche et les selles ou les vomissements sont parfois sanguinolents. Ces accidents sont, en général, peu durables, et dans la quinzaine, pour la plupart des cas, les symptômes physiques et fonctionnels régressent. Toutefois, il persiste environ pendant 2 mois un léger trouble gastro-intestinal avec zone sensible et légèrement empâtée. Dans quelques cas, cependant, il se forme un véritable *ulcus* avec empâtement très sensible et que nous avons vu confondre avec une production néoplasique par des praticiens éminents.

L'évolution ultérieure des accidents montre toutefois qu'il n'en est rien, car les phénomènes régressent et les symptômes s'effacent. Toutefois ce fait établit que la grippe peut être invoquée comme un des facteurs pathogéniques de l'ulcère rond et peut-être de l'appendicite. Dans la plupart des cas, l'évolution est plus bénigne et rappelle évidemment celle de l'exulcération stomacale et intestinale dont l'anatomie pathologique est bien décrite, soit comme ulcération tuberculeuse aiguë de l'intestin (Marfan), soit comme ulcération pneumococcique (Dieulafoy).

Comme fréquence, cette complication de la grippe est loin d'être rare. Nous avons pu, en la cherchant, la constater récemment dans 30 pour 100 des cas de grippe chez la femme, dans 10 pour 100 des cas chez l'homme. Il s'agit donc bien là d'une manifestation intimement liée à la grippe, qui, chose curieuse et qui rappelle des analogies morbides déjà citées, a une prédominance marquée pour le sexe féminin. Il était intéressant de signaler ce fait qui, mis en parallèle avec la fréquence des aphtes buccaux, confirme cette donnée que la grippe est avant tout une affection gastro-intestinale.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Contribution à l'étude du rayonnement calorifique du Soleil.* Note (1) de MM. G. MILLOCHAU et C. FÉRY, présentée par M. Lippmann.

Il nous a semblé intéressant de relier les mesures que nous avons effectuées ces deux dernières années à l'aide d'un nouveau pyrhéliomètre, aux mesures faites ordinairement au moyen des actinomètres.

Ces derniers appareils sont susceptibles de donner la quantité totale de chaleur versée par le Soleil, ce qui conduit très facilement au calcul de la constante solaire.

Dans une prochaine Note, nous montrerons comment il est possible d'intégrer les indications du télescope pyrhéliométrique dans le but d'obtenir la constante solaire, si importante à connaître, et dont les diverses valeurs données jusqu'ici présentent encore entre elles des écarts considérables allant jusqu'à 50 pour 100.

On sait que la principale difficulté dans l'emploi des actinomètres réside dans leur étalonnage en valeur absolue. Dans l'actinomètre d'Angström, adopté par le Congrès des études solaires, on a recours à une méthode de réduction au zéro; les deux soudures d'un couple thermo-électrique peuvent être chauffées simultanément, l'une par le rayonnement solaire, l'autre par un courant électrique. Il est possible d'obtenir, dans ces conditions, une différence de potentiel nulle aux bornes de la thermo-pile, ce qui a lieu quand les deux soudures sont à la même température. Si la symétrie du couple était parfaite, c'est-à-dire si les deux soudures étaient rigoureusement identiques à tous les points de vue, le nombre de watts ainsi dépensé mesurerait directement l'énergie solaire, mais il est difficile d'admettre que ces conditions soient absolument réalisées.

D'autre part, l'appareil d'Angström exige une manipulation délicate au moment de l'emploi et force l'observateur à emporter avec lui, en plus de l'instrument même, les appareils de production et de mesure du courant électrique compensateur.

En somme, un actinomètre thermo-électrique est analogue à une balance

(1) Présentée dans la séance du 10 février 1908.

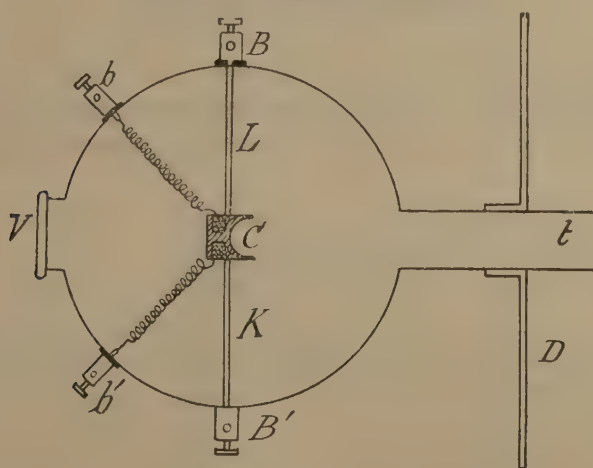
dont les deux bras seraient inégaux. Le moyen le plus simple de faire une mesure exacte dans ces conditions est d'avoir recours à une méthode de double pesée.

On fera donc agir, sur une des deux soudures, disposée à cet effet, le courant électrique, ce qui permettra de tracer la courbe d'étalonnage de l'instrument, relié à un millivoltmètre de sensibilité convenable, et, au moment de l'observation, lorsque la même soudure sera exposée au rayonnement solaire, une simple lecture sur le cadran du millivoltmètre indiquera l'énergie électrique et, par conséquent, le nombre de calories qui mesurent le rayonnement solaire. Toutes les conditions étant les mêmes, cette méthode de substitution ne soulève aucune objection.

La description sommaire de l'instrument fera encore mieux comprendre son fonctionnement.

Au centre d'une sphère métallique (*fig. 1*), nickelée extérieurement et noircie à l'intérieur, est supporté par deux tiges, l'une de laiton L et l'autre de constantan K,

Fig. 1.



un petit cylindre métallique C, que nous dénommerons, pour simplifier, *récepteur*.

Ce récepteur constitue la soudure chaude du couple, la soudure froide étant le point d'attache de la tige de constantan sur la boule extérieure; quant à la tige de laiton, elle est isolée de la sphère.

Un tube *t* permet de faire pénétrer le faisceau solaire dans l'appareil; ce tube supporte un écran de liège recouvert de papier d'étain D, dans le but d'éviter l'échauffement direct de la sphère par le rayonnement solaire. Enfin, un écran dépoli V permet de s'assurer, par le centrage de l'ombre projetée par le récepteur, si l'orientation est convenable.

Dans l'intérieur du récepteur est introduite une sorte de petite bobine en cuivre rouge, dont la face tournée vers l'extérieur est concave et soigneusement noircie. Le fil de manganine qui la recouvre peut recevoir le courant d'étalonnage par les bornes b et b' , et il est alors facile de graduer, en calories, l'appareil relié par B et B' à son millivoltmètre.

La figure 2 est une vue extérieure de l'appareil qui n'a que 10^{cm} de diamètre.

Fig. 2.



Pour se servir de l'actinomètre, on le pointe dans la direction du Soleil, et on le maintient en direction aussi exactement que possible, puis l'observateur lit la déviation marquée et note le temps au moment où la lecture est faite.

Une courbe est ensuite tracée, en prenant pour abscisses les temps et pour ordonnées les déviations galvanométriques.

La comparaison d'une courbe actinométrique avec la courbe correspondante obtenue au moyen du télescope pyrhéliométrique montre que l'actinomètre présente une certaine inertie due à la masse de sa soudure, qui est plus de mille fois supérieure à celle de la soudure du pyrhéliomètre. Le retard est de 23 minutes.

Ce retard se retrouve dans tous les actinomètres dont le récepteur a une masse non négligeable, il fausse l'étude de l'absorption atmosphérique et nécessite une correction aux mesures faites avec ces instruments.

A la courbe corrigée s'applique aussi, dans les mêmes conditions que pour le télescope pyrhéliométrique, la loi de Bouguer.

L'actinomètre a été étalonné avant et après l'ascension; les valeurs trouvées montrent que les déviations du galvanomètre sont très sensiblement proportionnelles aux watts pour les petits échauffements produits.

Les essais ont montré que les pertes par convection ne changent pas sensiblement avec l'orientation de l'actinomètre.

La déviation la plus forte, produite par le rayonnement solaire, a été obtenue le 22 août, à 12^h4^m, au sommet du mont Blanc; elle est de 0,36 millivolt et correspond à 0,151 watt ou 2^{Cal},16. Corrigée de l'absorption atmosphérique (10 pour 100) elle conduit à 0,166 watt, ou 2^{Cal},38 pour la valeur de la constante solaire.

L'actinomètre a été également pointé sur un four électrique chauffé à diverses températures; cette comparaison, devant servir de contrôle à l'étalement électrique, peut aussi conduire à une évaluation de la température effective moyenne du Soleil. Il suffit, en effet, d'appliquer, aux résultats des mesures sur le four et sur le Soleil, la loi de Stefan et de tenir compte de la surface apparente des sources rayonnantes.

Les constantes déterminées sur trois mesures conduisent aux résultats suivants :

Four à.....	1663 ⁰ absolus	Soleil.....	5696 ⁰ absolus
Four à.....	1623 »	Soleil.....	5695 »
Four à.....	1280 »	Soleil.....	5567 »

Cette évaluation n'a pas la précision de celles faites avec le télescope pyréliométrique, à cause de la petitesse de l'effet produit par le four et du peu de précision de la mesure qu'on peut faire de la surface apparente de ce four; elle contrôle cependant, d'une manière heureuse, l'étalement électrique de l'actinomètre.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *De la prédominance de l'érosion de la Sarine sur sa rive droite.* Note de MM. JEAN BRUNHES et CESARE CALCIATI.

L'un de nous a précédemment essayé, avec son frère Bernard Brunhes, de reprendre sous une forme nouvelle la discussion de la loi de Baer et de la déviation des rivières vers la droite (*Annales de Géographie*, 15 janvier 1904). Il a voulu apporter au débat des observations d'un autre genre et il a chargé un de ses élèves, Cesare Calciati, d'étudier minutieusement comment se produit et se répartit, sur les deux rives d'un lit actuel, le travail réel de l'érosion d'un cours d'eau.

Les cinq groupes d'observations suivants sont appuyés et confirmés par un levé topographique à 1:10000 de trois boucles typiques des méandres encaissés de la Sarine en amont de Fribourg, levé original fait à la règle à éclimètre par C. Calciati (qui a été formé aux méthodes et à la pratique topographiques par M. Paul Girardin) :

1° Les isthmes correspondant à chaque boucle de la Sarine tendent à s'amincir de plus en plus, car de part et d'autre l'érosion tend à couper ces pédoncules; et cela, parce que l'attaque maximum se produit des deux côtés sur la même rive, la *rive droite*. Cette localisation concentrée de l'attaque

maximum explique même que les boucles prennent leur plus grand développement vers la gauche; l'eau qui s'acharne contre la paroi droite est d'autant plus violemment renvoyée qu'elle attaque plus fortement; elle s'éloigne donc, circulant plus librement et tranquillement, et dessinant vers la gauche une courbe harmonieuse entre rives qui la serrent moins (souvent les grèves alternent sur les deux bords); et c'est même en fin de compte cette courbe développée vers la gauche qui permet à la rivière de venir reprendre son principal travail d'attaque sur un nouveau chantier de la rive droite. Ainsi l'extension des grandes boucles d'un cours d'eau vers la gauche doit être considérée, dans la réalité topographique et contrairement à la première apparence, comme l'un des signes de l'érosion prédominante sur la rive droite.

2° Les parois à pic et souvent surplombantes sont moins fréquentes à gauche qu'à droite. A la boucle I (la plus méridionale), le cours d'eau a même abandonné, sans aucune raison accidentelle, son ancienne rive gauche pour revenir s'acharner contre la rive droite. Les éboulements se produisent plus nombreux sur la rive droite, et il arrive le plus souvent qu'ils sont tout de suite balayés et emportés (par exemple à la Madeleine, en aval de Fribourg): tandis que les masses éboulées de la rive gauche (au pont de Grandfly par exemple) sont respectées par la rivière et la repoussent au lieu de disparaître.

3° Une forme curieuse d'hémicycle taillé dans la molasse, forme d'érosion petite mais très régulière, se reproduit souvent sur la rive droite à l'aval du lobe développé de chaque méandre (boucles II et III).

4° Les grèves sont plus développées et plus nombreuses sur la rive gauche; même dans les courbes des portions concaves de la rive gauche, il arrive souvent que la rive concave est bordée de grèves et que le chenal se porte vers la droite (boucles II et III).

5° Enfin, si l'on considère l'ensemble de la topographie qui environne le canyon proprement dit, on constate que les pentes sont plus raides sur le versant droit que sur le versant gauche: le lit actuel de la Sarine est, dans l'ensemble, beaucoup plus rapproché de la courbe de 700^m sur sa droite que sur sa gauche. Cela se passe comme si la Sarine, même au fond de son lit encaissé d'environ 80^m, malgré les hautes parois de roche qui la maîtrisent et la limitent, et en dépit des sinuosités de ses méandres, tendait à diriger toujours et de plus en plus son principal effort d'attaque et de direction du côté de son versant le plus élevé, le versant droit.

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section d'Astronomie, par l'organe de son doyen, M. Wolf, présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante par le décès de M. Lœwy :

<i>En première ligne</i>	M. B. BAILLAUD.
<i>En seconde ligne, par ordre alphabétique.</i>	MM. ANDOYER.
	MAURICE HAMY.
	PIERRE PUISEUX.

Les titres des candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 5 heures trois quarts.

A. L.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 17 FÉVRIER 1908.

De la forme des chiffres usuels, par GEORGES DUMESNIL. Grenoble, Allier frères, 1907; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Émile Picard.)

Peine de mort et criminalité, l'accroissement de la criminalité et l'application de la peine capitale, par A. LACASSAGNE, avec 4 illustrations et 5 graphiques. Paris, A. Maloine, 1908; 1 vol. in-12. (Présenté par M. Laveran.)

Bulletin de la Société de Pathologie exotique; t. I, n° 1, séance du 22 janvier 1908. Paris, Masson et C^{ie}; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Laveran.)

Assemblée générale des actionnaires de la Banque de France, du 30 janvier 1908, sous la présidence de M. GEORGES PALLAIN. Compte rendu au nom du Conseil général de la Banque et Rapport de MM. les Censeurs. Paris, Paul Dupont, 1908; 1 fasc. in-4°.

Note sur l'application du remblayage hydraulique aux mines de fer du bassin de Briey, par M. HENRY JOLY. Nancy, P. Pierron, 1907; 1 fasc. in-8°.

Le terrain houiller existe-t-il dans la région sud de Longwy, par HENRY JOLY. Nancy, A. Buvinier, V. Berger, successeur, 1908; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société mathématique de France; t. XXXVI, fasc. 1. Paris, 1908; 1 fasc. in-8°.

Le Radium, la radioactivité, les radiations, l'ionisation, journal de physique théorique et expérimentale; t. V, n° 1, janvier 1908. Paris, Masson et C^{ie}; 1 fasc. in-4°.

Archives de Médecine navale; t. LXXXIX, n° 1, janvier 1908. Paris, Imprimerie nationale; 1 fasc. in-8°.

Observatorio de Marina de San Fernando. *Carta fotográfica del Cielo*; Zona 9°, hojas nos 21, 22, 23, 40, 44, 54, 55, 63, 64, 65, 66, 69, 79, 82, 85, 105, 111, 145, 157 y 175. 20 feuilles in-plano.

Relative Lotabweichungen gegen Bern und telephonische Uhrvergleichen am Simplon, mit zwei Karten und zwei Tafeln. (*Internationale Erdmessung. Astronomisch-geodätische Arbeiten in der Schweiz*, herausgegeben v. der schweizerischen geodätischen Kommission; Bd. X.) Zurich, Fäsi et Beer, 1907; 1 vol. in-4°.

Observations with Lord Rayleigh's colour-mixing apparatus. Observations on hue perception, by F.-W. EDRIDGE-GREEN. (Extr. de *Ophthalmological Society's Transactions*, t. XXVII.) 2 fasc. in-8°.
